



Etude par diffraction des rayons X in situ des mécanismes d'oxydation de l'acier AISI 304 entre 800°C et 1000°C. Influence des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium. Apport de la spectroscopie infrarouge à l'identification des oxydes mixtes

Noureddine Karimi

► **To cite this version:**

Noureddine Karimi. Etude par diffraction des rayons X in situ des mécanismes d'oxydation de l'acier AISI 304 entre 800°C et 1000°C. Influence des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium. Apport de la spectroscopie infrarouge à l'identification des oxydes mixtes. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21782 . tel-00718341

HAL Id: tel-00718341

<https://theses.hal.science/tel-00718341>

Submitted on 16 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 1782

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°545

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Chimie-Physique)

Par

Nouredine KARIMI

Diplômé d'Etudes Approfondies

**ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X *IN SITU* DES MECANISMES
D'OXYDATION DE L'ACIER AISI 304 ENTRE 800°C ET 1000°C.
INFLUENCE DES DEPOTS SOL-GEL DE LANTHANE ET DE CERIUM.
APPORT DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A
L'IDENTIFICATION DES OXYDES MIXTES**

Soutenue publiquement le 31 octobre 2007, devant la commission d'examen :

Prof. Gilles BONNET, Université de La Rochelle
Prof. Sébastien CHEVALIER, Université de Bourgogne
Prof. Alain GALERIE Alain, INPG Grenoble
Dr. Françoise RABASTE, Université d'Auvergne
Dr. RIFFARD Frédéric, Dr., Université d'Auvergne
Prof. Henri BUSCAIL Université d'Auvergne

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Cette thèse est dédiée à :

Mes parents,
Mes frères et sœurs,
Ma femme.

Avant Propos

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire L.V.E.E.M. Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux au Puy en Velay. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri BUSCAIL, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de cette unité de recherche en octobre 2003. Il m'a guidé avec patience et il me fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements pour l'attention portée à la conception de ce travail qui, je l'espère, apparaîtra comme un modeste reflet de sa grandeur d'esprit.

Je remercie Monsieur Gilles BONNET, Professeur à l'université de la Rochelle, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de thèse, qu'il trouve ici le témoignage de ma haute considération et de mon profond respect.

Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur Alain GALERIE, Professeur à l'INPG de Grenoble, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur, Sébastien CHEVALIER, Professeur à l'Université de Bourgogne, d'une part pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, et d'autre part, de sa disponibilité et sa précieuse aide qu'il m'a accordé pour les analyses par microscopie électronique à transmission.

Mes remerciements les plus vifs vont aussi à Monsieur Frédéric RIFFARD, Maître de Conférences et Madame Françoise RABASTE, Maître de Conférences à l'IUT.

Ils m'ont généreusement fait partager leurs connaissances et ont accepté de siéger parmi les membres du jury. Que ces deux personnalités admirables trouvent ici le témoignage de ma gratitude et de mon admiration sincère.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Sébastien Perrier, Ingénieur d'Etudes pour ses qualités humaines, son efficacité et l'aide qu'elle m'a apporté pour la résolution de nombreux problèmes techniques.

Merci à Madame Claudie Josse de L'Institut Carnot de Bourgogne à Dijon pour sa disponibilité et son aide lors des analyses par microscopie électronique.

Je ne saurais oublier les docteurs, Régis Cueff, Christophe Issartel, Samira El Messki et le doctorant Cong Tung Nguyen qui malgré leurs nombreuses occupations m'ont apporté conseils, aide technique et scientifique contribuant au bon déroulement de ma thèse.

Je suis également très reconnaissant envers Monsieur, Eric Caudron, Professeur de l'université Blaise Pascal, pour ces discussions scientifiques et conseils qui m'ont été précieux pour élargir mes connaissances sur le sujet.

Ma reconnaissance s'adresse également :

A Rachid Lyazghi, Olivier Poble, Jean pierre Defour, Isabelle et Thibault Vitry, Nathalie Bertrand et Marie-Laure Rivet, collègues à l'IUT du Puy en Velay, pour leurs aide et leur soutien.

A mes amis en particulier Abdelkader Essebbah, Karim Barda, Farid et Mohammed Balghiti, Abdelhamide Bounid et Zeglama Alkhiati pour leur encouragement et leur qualité humaine.

A toutes celles et ceux qui m'ont accordé leur confiance.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, ma mère Khadija et mon père M'hammed, à ma grand mère Mbarka, à mes sœur Nora, Najat, Rabia et Zouhra, à mes frères Mohammed, Abdelilah, Abdelkhalek, Abdeljabbar, à mes belles sœurs, Eddaouia, Hayat, Mbarka et Milouda, à mes beaux frères, Abdessalam et Abdellah et à ma femme Naima pour leur soutien constant et leur patience, et à qui je dois en grande partie l'accomplissement de ce travail par l'espoir et la confiance qu'ils ont toujours su me donner. Qu'ils trouvent avec ceci un modeste geste de reconnaissance et de remerciement.

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension sans limite.

Noureddine.

Table des matières

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre A : Synthèse bibliographique</u>	5
A. Introduction	5
B. L'oxydation des métaux et alliages	6
B.1. Principe.	6
B.2. Le mode de croissance de la couche	8
C. L'acier chromino-formeur AISI 304	9
C.1. Oxydation de l'acier AISI 304 - Aspect métallurgique	9
C.2. Principaux mécanismes de croissance de la couche d'oxyde	9
C.3. Effet des éléments actifs	12
C.4. Influence du silicium	17
C.5. Influence du manganèse	19
C.6. Spectroscopie Infrarouge	20
C.6.1. Facteurs d'influence sur les spectres infrarouge	20
a) Les molécules adsorbées	20
b) Comparaison réflexion et transmission	21
c) Influence des paramètres Physico-chimiques	21
d) Oxydes de Chrome :	21
d) Oxydes de fer :	22
e) Oxydes mixtes de structure corindon.	22
f) Oxydes mixtes de structure spinelle	22
g) Oxydes de silicium SiO ₂ et Alumine	23
<u>Chapitre B : Techniques Expérimentales</u>	25
B.1. L'acier étudié.	25
B.2. Méthode de dépôt de cérium et lanthane par la méthode	26
B.3. Tests d'oxydation à haute température	27
B.3.1. Etude Cinétique en conditions isothermes	27
B.3.2. Exploitation des courbes / Détermination des constantes paraboliques 'oxydation.	28
B.3.3. Traitements en conditions cycliques	29

B.4. Caractérisation des produits de corrosion	30
B.4.1. Diffraction des rayons X	30
B.4.1.1. DRX en configuration classique	31
B.4.1.2. Epaisseur de la couche de Cr_2O_3 analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\Theta/2\Theta$)	31
B.4.1.3. DRX en configuration d'analyse in situ à haute température	33
B.4.2. Microscopie électronique à balayage couplée à une sonde X	34
B.4.3. Spectroscopie infrarouge (IR-TF)	35
B.4.3.1 Synthèse des oxydes de référence pour l'analyse IR-TF	35
B.4.3.2 Procédure permettant de récupérer la partie adhérente de la couche	36
B.4.3.3 Technique expérimentale IR-TF	36
B.4.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	37

Chapitre C : Etude Cinétique **38**

C.1. Oxydation isotherme et cyclique à 800°C	38
C.1.1. Oxydation isotherme à 800°C	38
C.1.2. Le cyclage thermique à 800°C	39
C.2. Oxydation isotherme et cyclique à 900°C	40
C.2.1. Oxydation isotherme à 900°C	40
C.2.2. Le cyclage thermique à 900°C	42
C.3. Oxydation isotherme et cyclique à 1000°C	42
C.3.1. Oxydation isotherme à 1000°C	42
C.3.2. Le cyclage thermique à 1000°C	43

Chapitre D : Analyses structurales par diffraction des rayons X **45**

D.1. Oxydation isotherme à 800°C	45
D.1.1. Matériau brut	45
a. Etude par DRX in situ à 800°C	45
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	46
D.1.2. Matériau revêtu de lanthane	47
a- Etude par DRX in situ à 800°C	47
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	48
D.1.3. Matériau revêtu du cérium	49
a- Etude par DRX in situ à 800°C	49
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	50
D.2. Oxydation isotherme à 900°C	51
D.2.1. Matériau brut	51
a- Etude par DRX in situ à 900°C	51
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement.	53

D.2.2. Matériau revêtu de lanthane	54
a- Etude par DRX in situ à 900°C	54
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	55
D.2.3. Matériau revêtu de cérium	56
a- Etude par DRX in situ à 900°C	56
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	57
D.3. Oxydation isotherme à 1000°C	58
D.3.1. Matériau brut	58
a- Etude DRX in situ à 1000°C	58
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	60
D.3.2. Matériau revêtu du lanthane	61
a- Etude DRX in situ à 1000°C	61
b- Analyse par DRX au cours du refroidissement	62
D.3.3. Cas du matériau revêtu de cérium	63
a- Etude DRX in situ à 1000°C.	63
b- Analyse DRX au cours du refroidissement	64
D.4. Analyse DRX après oxydation en condition isotherme de 90 h en ATG - Comparaison des trois états de surface	65
D.4.1. Après 90h d'oxydation à 800°C en ATG	66
D.4.2. Après 90h d'oxydation à 900°C en ATG	67
D.4.3. Après 90h d'oxydation à 1000°C en ATG	67
D. 5. Analyses par DRX après oxydation en condition cyclique	68
D.5.1. Oxydation cyclique à 800°C	69
D.5.1. Oxydation cyclique à 900°C	69
D.5.1. Oxydation cyclique à 1000°C	70
En Résumé - DRX après ATG 90h	71
En Résumé - DRX après cyclage thermique	72

Chapitre E : Morphologie et analyse élémentaire **73**

E.1. Oxydation à 800°C.	73
a. L'acier 304 brut	73
b- AISI 304 revêtu de lanthane :	77
c- AISI 304 revêtu de cérium.	81
E.2. Oxydation à 900°C	84
a. L'acier AISI 304 brut	84
b. L'acier AISI 304 recouvert de lanthane	88
c- L'acier AISI 304 revêtu de cérium	92
E.3. Oxydation à 1000°C	96
E.3.1- L'acier AISI 304 brut	96
E.3.2- L'acier AISI 304 revêtu de lanthane	104
E.3.3. Acier revêtu de cérium	108

E.4. Analyse par spectroscopie Infrarouge des oxydes formés à 1000°C sur l'acier AISI 304	112
E.4.1. Analyse de la sous-couche adhérente	112
E.4.1.1. Analyses par diffraction de rayon X	112
E.4.1.2. Analyse par spectroscopie IR-TF	113
E.4.2. Analyse de la couche décollée au refroidissement	113
E.4.2.1. Analyses par diffraction de rayon X	113
E.4.2.2. Analyse par spectroscopie IR-TF	114

E.5. Analyse par Microscopie Electronique en Transmission (MET) des oxydes formés à 1000°C sur l'acier AISI 304	115
E.5.1. Analyse MET de la sous-couche adhérente	115
E.5.2. Analyse MET de la couche décollée au refroidissement	115

Chapitre F : Discussion **119**

F.1. Oxydation isotherme de l'acier AISI 304 brut	120
F.2- Mécanisme d'oxydation à 900°C « breakaway »	122
Rôle du silicium	123
Influence du chrome	124
F.3. Mécanisme d'oxydation de l'acier AISI 304 à 1000°C	126
Mécanisme de formation de la couche d'oxyde à 1000°C	128
Rôle du manganèse	131
F.4. Oxydation en condition cyclique - acier AISI 304 brut	132
F.5. Effet du dépôt sol-gel de lanthane sur l'oxydation de l'acier	134
Synergie avec les terres rares	137
F.6. Dépôt sol-gel de lanthane - oxydation en condition cyclique-	138
F.7. Effet de dépôt sol-gel cérium sur l'oxydation de l'acier AISI 304	140
F.8. Dépôt sol-gel de cérium - oxydation en condition cyclique	141

Chapitre G : Conclusion **144**

G.1. Oxydation de l'acier brut	144
G.1.1 Mécanisme d'oxydation de l'acier à 900°C	144
G.1.2 Mécanisme d'oxydation de l'acier à 1000°C	144

G.1.3 Oxydation de l'acier brut en cyclage thermique	145
G.2. Effets du lanthane et du cérium	146
G.2.1 Rôle du dépôt de lanthane en oxydation isotherme	146
G.2.2. Effet du dépôt de cérium en oxydation isotherme	146
G.2.3. Conclusions sur les cyclages en présence de dépôts sol-gel	147
<u>Références Bibliographiques</u>	148
<u>Annexes</u>	156

Introduction

Dans de nombreux domaines de l'activité industrielle (réacteurs chimiques, centrales thermiques, aéronautique, automobile, gazéification du charbon, traitements thermiques...), le choix des matériaux qui sont utilisés doit prendre en compte leur résistance à la corrosion à haute température. Selon les utilisations, les matériaux métalliques sont soumis à des atmosphères corrosives et des cycles thermiques [Lima 2005 ; Riffard 2006].

De nombreuses études ont donc été menées pour appréhender les mécanismes de corrosion [Riffard 2002 ; Ager 1998 ; Landkof 1985 ; Bennett 1987 ; Desport 1988 ; Douglass 1988 ; Wei 1989 ; Srinivasan 1990 ; Stroosnijder 1990 ; Ben Abderrazik 1990 ; Basu 1991 ; Roure 1994 ; Seal 1994 ; Saeki 1995 ; Hussain 1995 ; Saeki 1998]. Les résultats obtenus ont permis de développer de nouveaux matériaux plus résistants. Des études sont cependant toujours nécessaires en raison de l'évolution des conditions d'emploi de ces matériaux. Ceux-ci sont soumis à l'**augmentation des températures de fonctionnement** et à une **complexité plus grande des environnements** gazeux de travail (oxydants, carburants, sulfurants). Le problème de la corrosion revêt donc une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important, puisqu'on estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion. Le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaire pour effectuer les réparations.

Dans les conditions où ils sont utilisés, la plupart des métaux sont thermodynamiquement instables vis-à-vis de leur environnement. La composition chimique de la phase gazeuse et les conditions de réaction sont généralement telles que ces métaux réagissent et forment : des oxydes, des sulfures, des carbures, des nitrures ou des mélanges de ces différents produits de réaction. Dans l'oxygène ou l'air sec, à température ambiante, l'instabilité thermodynamique a peu de conséquences dans la mesure où les vitesses des réactions sont faibles. Cependant, celles-ci augmentent rapidement avec la température et le problème de la corrosion par les gaz chauds devient important dans la mesure où la corrosion conduit à une dégradation massive du matériau.

De nombreux développements ont été ainsi effectués depuis plus de 50 ans afin d'établir une large gamme d'*aciers* dits *inoxydables*. Le chrome demeure l'élément d'alliage essentiel de tous ces aciers en leur attribuant leur caractère inoxydable. D'autres éléments, comme le nickel, agissent sur la structure, tandis que le titane ou le niobium évitent certaines formes particulières d'attaque. Parmi, l'ensemble des aciers dits inoxydables, les *aciers austénitiques* sont les plus employés. Ils doivent leur structure à la présence d'au moins 8% de nickel associé à 18-20% de chrome. Comme les aciers ferritiques, ils n'ont pas de point de transformation et leurs propriétés mécaniques ne peuvent pas être améliorées par un traitement de trempe. En revanche, ils ne sont pas sensibles aux mêmes phénomènes de fragilisation et sont parfaitement soudables. Si les aciers martensitiques présentent des propriétés mécaniques intéressantes, leur résistance à la corrosion est souvent insuffisante. Par contre, les aciers ferritiques et austénitiques ont des limites élastiques et des charges à la rupture relativement faibles mais de bonnes propriétés en milieu corrosif bien que l'ajout du nickel augmente le coût des aciers austénitiques d'une manière appréciable.

Cependant, à la suite de certains traitements thermiques, une précipitation de carbure de chrome peut entraîner un appauvrissement local en chrome au-dessous de la teneur nécessaire pour assurer la protection. Il est alors nécessaire d'utiliser des nuances spéciales dans lesquelles la précipitation du carbure de chrome ne se produit pas en raison d'une très faible teneur en carbone ou à la suite de la fixation du carbone par un élément ayant une très grande affinité pour lui, titane ou niobium le plus souvent. C'est le cas de l'acier AISI 304, dont le faible taux de carbone (<0,03%) garantit une faible formation de carbure de chrome s'il est maintenu dans l'intervalle critique de 450°C à 850°C.

Au cours de ce travail il nous a paru intéressant d'appliquer un certain nombre de techniques d'analyse à l'étude de **l'oxydation sous air de l'acier inoxydable austénitique commercial AISI 304 dans une gamme de température élevée (800-1000°C)**. Ces techniques sont les suivantes : Analyse thermogravimétrique (ATG) ; diffraction des rayons X (DRX) en configurations classique ou en *DRX in situ* ; microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une microsonde X (EDS), microscopie électronique en transmission (MET) et **analyse infrarouge (IR-TF)**.

La résistance des alliages métalliques vis-à-vis de l'oxydation à haute température dépend essentiellement de la formation d'une **couche superficielle protectrice**, souvent constituée d'alumine ou de **chromine** (Cr_2O_3), du fait de leur faible vitesse de croissance, de

leur stabilité thermique et de leur faible taux de défauts cristallins. Néanmoins, dans la pratique, les couches formées peuvent donner lieu à des phénomènes de **décollement** qui provoquent une mise à nu partielle ou totale de la surface métallique. Ces phénomènes sont souvent liés aux contraintes induites par les mécanismes de croissance de ces oxydes, aux cisaillements provoqués par des flexions mécaniques en cours de service ou aux contraintes qui apparaissent lors des **cycles thermiques**, du fait des différences entre les coefficients de dilatation thermique qui existent entre le métal et les oxydes formés.

L'emploi d'éléments actifs (ou réactifs), tels que le **cérium** ou le **lanthane**, est connu pour améliorer notablement le comportement protecteur des couches de chromine, ce qui permet d'obtenir une meilleure tenue des alliages métalliques en conditions d'oxydation à haute température. C'est la raison pour laquelle des recherches ont été réalisées dans ce domaine, en particulier pour mieux comprendre le **rôle associé à ces éléments**.

Toutefois, des questions restent en suspend concernant le rôle du **cérium et du lanthane**. Dans ce travail, nos efforts ont porté plus particulièrement sur l'étude de l'effet bénéfique de ces éléments (déposés par **revêtement sol-gel**) en conditions d'oxydation isotherme et cyclique.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation, nous avons entrepris une étude fondamentale sur l'évolution du système **à la température de l'essai**. L'approche du sujet a donc été faite sur la base de l'utilisation de **l'analyse DRX *in situ*** qui permet d'identifier les phases présentes et de corréliser leur évolution avec les données cinétiques [Riffard 2002a ; Riffard 2002b]. Le **suivi** des transformations des oxydes **au cours du refroidissement** a aussi fait l'objet d'une attention particulière.

*Le but de ce travail sera aussi de **mieux différencier** les oxydes de structure **spinelle** AB_2O_4 ou corindon M_2O_3 que l'on retrouve dans la couche d'oxyde en utilisant la spectroscopie infrarouge (IR-TF) [Music 1999 ; Volenik 1997 ; Volenik 1981 ; McDevitt 1964].*

Ce mémoire comporte 6 chapitres :

- Le chapitre (A) est un **recueil bibliographique** des différentes études sur l'oxydation à haute température des aciers chromino-formeurs du type **AISI 304**, développés jusqu'à présent sur la base de résultats analytiques uniquement obtenus

après refroidissement des échantillons. Elle présente également l'état des connaissances sur les effets de l'introduction du **cérium et du lanthane**, et montre l'intérêt de l'utilisation de l'analyse **DRX *in situ*** ;

- Le chapitre (B) regroupe tous les **aspects expérimentaux** de l'étude : la composition de l'acier, les techniques d'analyse utilisées (ATG, DRX *in situ*, Microscope Electronique à Balayage et Analyse X dispersive en Energie MEB-EDS, microscopie électronique en transmission (MET) et **analyse infrarouge (IR-TF)**). Les méthodes d'introduction **superficielle** du **lanthane** et du **cérium** sont aussi décrites dans ce chapitre.
- Les **résultats expérimentaux** sont présentés dans les chapitres :
 - (C) Cinétique
 - (D) DRX
 - (E) MEB - EDS - IR - MET

Les résultats sont présentés de façon à permettre une **comparaison** entre l'acier **AISI 304 brut et l'acier revêtu des dépôts sol-gel de cérium et de lanthane**. Les tests d'oxydation ont été menés aux trois températures (**800, 900 et 1000°C**).

- Le chapitre (F) **discutera** les résultats obtenus en se référant aux données bibliographiques et apportera les conclusions sur les mécanismes envisagés pour expliquer les phénomènes de corrosion et le mode d'action des éléments actifs.

Chapitre A

Synthèse bibliographique

A. Introduction

La résistance des matériaux métalliques en atmosphères corrosives à haute température est généralement liée au caractère protecteur des couches barrières constituées par des oxydes ou des sulfures générés par la corrosion elle-même ou déposées par différents procédés. Dans la majorité des cas, il a été montré que la chromine constitue une bonne barrière protectrice, sous réserve de conserver une bonne adhérence lorsque les échantillons sont soumis à des contraintes mécaniques provoquées par des chocs thermiques.

Afin d'obtenir une couche protectrice efficace, il est apparu nécessaire d'avoir une réserve de l'élément constitutif de la couche au sein du substrat, permettant à la couche protectrice de se reconstituer pendant la durée de vie du matériau [Armand 1990, Landolt 1993]. Dans la pratique, cette solution est employée dans le cas des alliages chromino-formeurs (Fe-Cr-Ni ou M-Cr avec M=Ni, Co, Fe) et alumino-formeurs (M-Cr-Al avec M=Fe, Ni, Co ou M-Al avec M=Fe, Ni) qui développent en surface des couches d'oxyde protectrices (respectivement Cr_2O_3 et Al_2O_3) lors de l'oxydation à haute température [Lillerud 1980, Kofstad 1988, Pieraggi 1987, Skeldon 1987, Prescott 1992, Graham 1995].

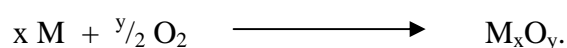
Il est aussi établi que la présence d'éléments mineurs de type terre rare dans les couches de chromine ou d'alumine améliore considérablement leur caractère protecteur et surtout leur adhérence. Les travaux du LVEEM ont pour but d'expliquer l'effet bénéfique des terres rares incorporées aussi bien à des métaux purs qu'à des alliages chromino ou alumino-formeurs et de préciser les meilleurs moyens à mettre en œuvre pour obtenir l'effet recherché.

Ce travail a pour objectif de mieux cerner l'origine de la modification des mécanismes réactionnels mis en jeu au moyen de plusieurs techniques spécifiques que sont la thermogravimétrie, la **diffraction des rayons X *in situ***, la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire par microsonde X et la spectroscopie infrarouge.

B. L'oxydation des métaux et alliages.

B.1. Principe.

L'oxydation est la réaction que nous attribuons à la mise en contact d'un métal M avec un gaz oxydant. Les analyses effectuées sur nos alliages sont faites à l'air ambiant, aussi l'élément oxydant qui intervient est l'oxygène. Cela implique donc la formation d'oxydes à la surface de l'alliage.



Si la vitesse d'oxydation est faible à température ambiante, elle devient importante pour des températures supérieures à 500°C.

Les oxydes formés diffèrent suivant les constituants présents dans l'alliage. Comme pour la plupart des réactions chimiques, la prévision de la nature des produits de réaction se fait suivant deux points de vue parfois divergents : la cinétique hétérogène et la thermodynamique.

D'un point de vue cinétique, l'oxyde recouvrant l'alliage sera celui qui se forme le plus rapidement, suivant une loi cinétique : logarithmique, linéaire, parabolique ou mixte [Kofstad 1988].

Par contre, les lois de la thermodynamique indiquent que ce devrait être le plus stable qui subsiste. Les diagrammes d'ELLINGHAM ($\Delta G^\circ = f(T)$) ou encore les diagrammes de phases permettent d'apporter un pronostic thermodynamique concernant l'oxyde susceptible de se former.

La couche d'oxyde joue alors le rôle de barrière de diffusion entre la matrice métallique et l'oxygène de l'air. Cette barrière ne peut pas stopper totalement l'action oxydante, car les éléments de l'alliage ou l'oxygène peuvent diffuser, sous forme ionique, au travers de cette couche plus ou moins protectrice. La formation de la couche d'oxyde sur un alliage a été schématisée par Kofstad [Kofstad 1988], (figure A-1).

La formation d'une couche d'oxyde va définir la résistance à l'oxydation à haute température d'un alliage. La couche sera protectrice si elle est fine, adhérente et si elle constitue une barrière à la diffusion des atomes, des molécules ou des ions, donc elle se caractérise par une lente vitesse de croissance [Berthier 1996 ; Messaoudi 1998].

La caractérisation de la couche d'oxyde est alors essentielle :

- Son **épaisseur** est déjà significative de l'oxydation de l'échantillon et est directement en relation avec la **prise de masse**.
- Son caractère continu devrait limiter le phénomène d'oxydation.
- La couche peut être parfois sujette à une certaine porosité ou de nombreuses fissures.
- La coalescence des lacunes ou des impuretés à l'interface oxyde/métal peut entraîner une mauvaise **adhérence** de la couche.
- La **nature des oxydes** formés joue aussi un rôle très important.

Le problème **d'adhérence** entre la couche et le métal est à l'origine de l'effet le plus néfaste de l'oxydation car un décollement de celle-ci remet la matrice métallique en contact direct avec l'oxygène et provoque une surconsommation de l'alliage. Une nouvelle oxydation peut appauvrir l'alliage en l'élément sollicité pour former la couche (par exemple : le chrome formant la chromine).

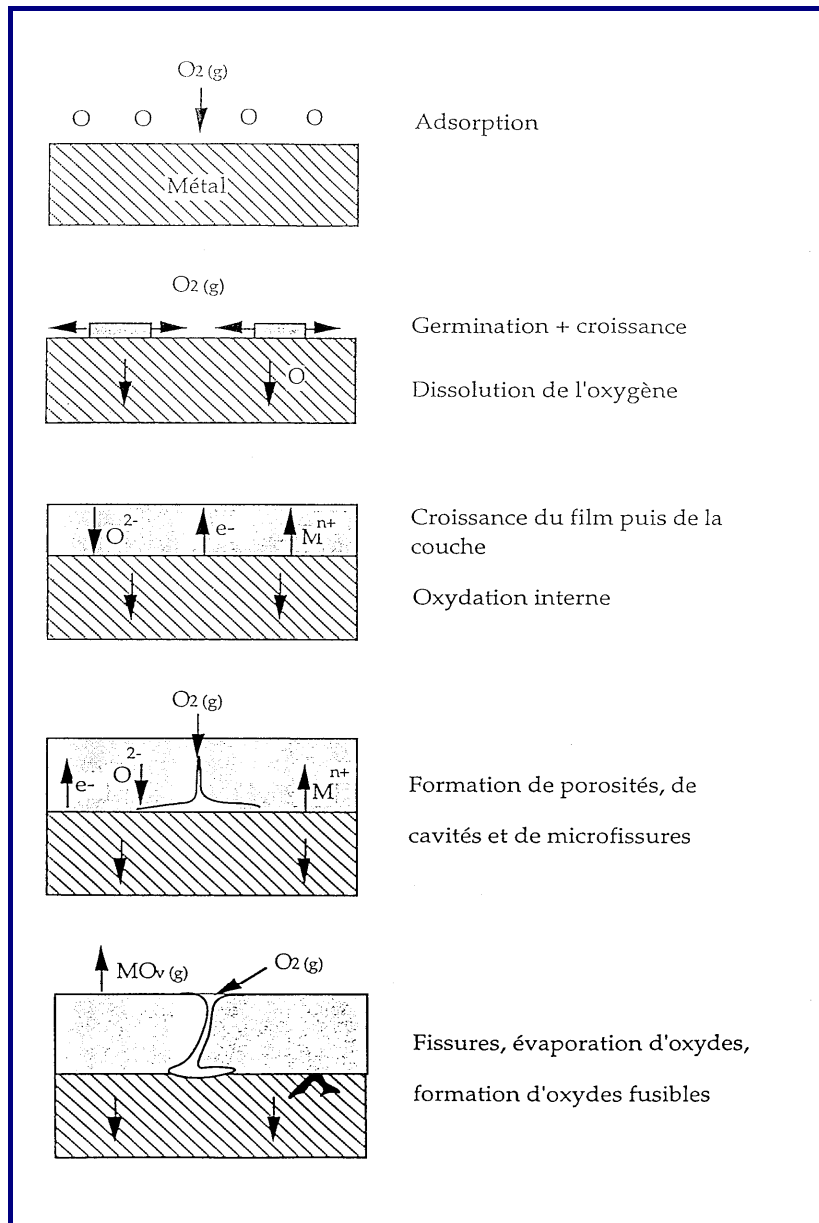


Figure A-1. Schématisation, selon Kofstad, de la réaction Métal-oxygène [Kofstad 1988].

B.2. Le mode de croissance de la couche.

Lors de l'oxydation, après la phase de germination, une fine couche recouvre le métal et le protège de l'atmosphère ambiante (souvent l'oxygène). Le phénomène d'oxydation se poursuit alors par diffusion suivant la théorie de Wagner [Wagner 1952].

C'est une diffusion "interne" quand l'oxygène diffuse de l'extérieur vers le métal et une diffusion "externe" quand c'est un cation métallique de l'alliage qui diffuse vers l'interface

oxyde/gaz. La diffusion peut se produire via des sites interstitiels, des lacunes et les joints de grains d'oxyde. Suivant l'alliage étudié, nous pouvons rencontrer une diffusion externe, interne ou mixte [Kofstad 1988].

Plusieurs autres phénomènes peuvent aussi être considérés pour la compréhension du mécanisme de croissance de la couche : les contraintes de croissance ou les contraintes thermiques, la formation des couches multiples, la formation des composés volatils...

C. L'acier chromino-formeur AISI 304.

C.1. Oxydation de l'acier AISI 304 - Aspect métallurgique.

L'acier AISI 304 étudié dans nos travaux est un acier austénitique. Pourtant, de nombreux travaux remettent en question la structure purement austénitique de cet acier. Sur toute une gamme d'aciers AISI 300, les travaux d'Elmer [Elmer 2000] et Hunter [Hunter 2002] mettent en avant une structure avec un mélange de phases austénitique γ et ferritique α . La phase austénitique est une structure cristalline cubique à faces centrées et la phase ferritique une structure cristalline cubique centrée. Un pourcentage de ces phases (82 % d'austénite pour 12 % de ferrite) est même donné par Waanders [Waanders 2000].

Une troisième phase peut aussi être identifiée, **la phase martensitique α'** . Elle serait, d'après Pérez, la conséquence d'une déformation plastique de la surface de l'alliage par le polissage mécanique des échantillons [Pérez 2000]. Cette phase peut aussi prendre de l'importance lors de l'oxydation malgré l'appauvrissement superficiel de l'acier en chrome qui est un élément alphagène.

C.2. Principaux mécanismes de croissance de la couche d'oxyde.

Rôle du chrome:

La composition des alliages chromino-formeurs comprend comme éléments principaux : le chrome associé au fer, au cobalt ou au nickel. Le nickel, élément gammagène, confère une structure austénitique à l'acier et lui donne ainsi des propriétés mécaniques intéressantes

comme une bonne résistance à la fissuration et une bonne soudabilité. Lors de l'oxydation à haute température, c'est le chrome qui généralement diffuse le plus rapidement pour former une fine couche de chromine Cr_2O_3 .

Ces aciers ont une température maximale d'utilisation plus basse que celle des alliages Fe-Cr-Al. Elle se situe vers 800°C . Au-delà, apparaissent des oxydes mixtes ayant des structures spinelles aux propriétés beaucoup moins protectrices [Landkof 1985 ; Hussain 1995]. La formation d'une couche de chromine se fait grâce au chrome contenu dans la matrice. Une teneur minimale de 12 % est nécessaire afin de pouvoir former une couche de Cr_2O_3 . L'épaisseur de cette couche diminue lorsque la proportion en chrome augmente de 13 à 25 % dans la matrice [Suzuki 1996] et un taux compris entre 15 et 20 % permet d'aboutir à une couche continue de chromine sans oxydes de fer [Bénard 1964]. Le développement d'un film de chromine sur l'alliage est donc favorisé par une teneur en chrome importante et par une taille de grain dans l'alliage relativement faible [Basu 1991], (figure A-2).

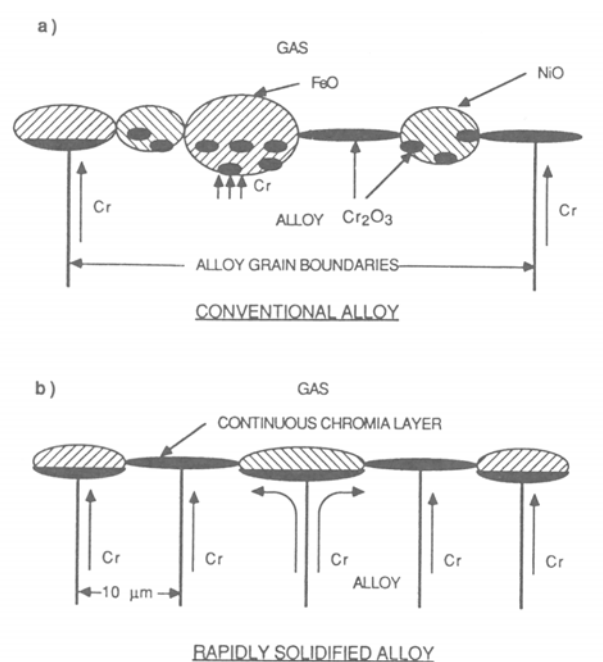


Figure A-2. Schéma montrant que la formation d'une couche de chromine continue peut être favorisée par une taille de grain faible dans l'alliage Fe-18Cr-20Ni-1,5Mn-1,5Si selon [Basu 1991].

Mécanisme:

Il est généralement admis que les couches de chromine croissent majoritairement par **diffusion externe des cations** aux joints de grains de l'oxyde, pour des températures

inférieures ou égales à 1000°C [Lobnig 1992], (figure A-3). La vitesse de diffusion du chrome est mille fois supérieure à celle de l'oxygène. Par ailleurs, Tsai explique que les couches de chromine croissent à partir du chrome métallique par diffusion prépondérante des ions chrome, en partie par l'intermédiaire des courts-circuits constitués par les joints de grains de la couche [Tsai 1995, Tsai 1996]. Les analyses SIMS sur les échantillons oxydés en présence d'un marquage isotopique à l'oxygène ^{18}O montrent que la diffusion cationique externe prédomine nettement sur les aciers exempts de terres rares [Chevalier 2003, Chevalier 2001, Chevalier 2000, Chevalier 2000b]

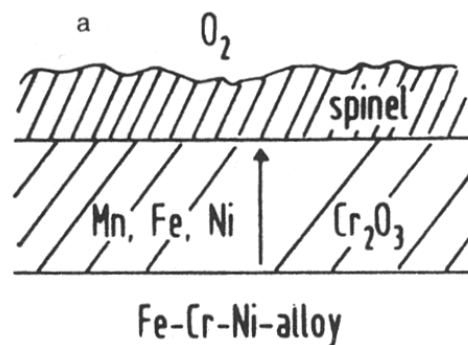


Figure A-3. Schématisation, selon Lobnig, de la diffusion externe des cations à travers l'oxyde [Lobnig 1992].

Comportement cinétique.

Le comportement cinétique des aciers chromino-formeurs est généralement caractérisé par une loi de type parabolique. En effet, la formation de chromine, oxyde protecteur, entraîne un ralentissement de la prise de masse durant l'oxydation. Cette loi parabolique est significative d'un processus unique de diffusion, aboutissant ici à la formation de Cr_2O_3 . Cet oxyde protecteur est celui qui va régir la cinétique par une lente vitesse de formation.

Toutefois, à 900°C, l'oxydation de l'acier AISI 304 présente un comportement cinétique complexe. Nous observons alors un phénomène appelé « breakaway ». Il s'agit d'une accélération de la prise de masse due à une **oxydation catastrophique**. Ce phénomène a été observé par de nombreux auteurs [Huntz 2007 ; Riffard 2001 ; Hindam 1982 ; Paul 2000 ; Capitan 1999 ; Ager 1998] (figure A-4). De nombreuses suppositions ont été avancées comme la volatilisation de Cr_2O_3 en CrO_3 [Kumar 1996], la non-formation d'une couche de silice continue à l'interface interne de l'oxyde [Ben Abderrazik 1990] ou encore la formation de couches d'oxydes poreuses [Hussain 1995].

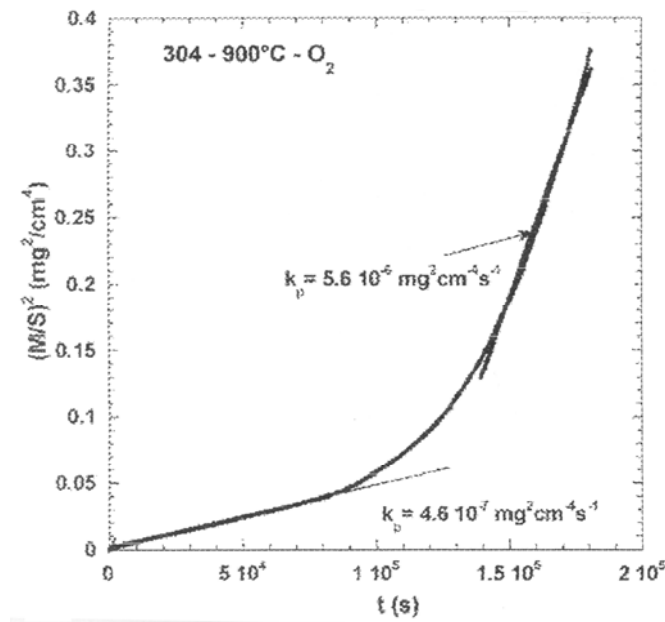


Figure A-4. Transformée linéaire de la courbe de prise de masse de l'acier AISI 304 oxydé à 900°C montrant l'oxydation catastrophique [Huntz 2007].

C.3. Effet des éléments actifs.

Généralement, l'addition de terres rares à un alliage métallique permet une amélioration de l'adhérence des couches sur le substrat [Moon 1989]. Parmi ces éléments, certains sont qualifiés d'éléments actifs tel que le cérium, l'yttrium, le lanthane... Tous ces éléments peuvent être incorporés de différentes façons dans ou sur le substrat. L'apport de ces éléments présente souvent de nombreux avantages pour la protection contre la corrosion à haute température.

Influence sur le mode de croissance :

L'apport d'un élément actif peut se traduire par un changement du mode de croissance de la couche. D'après Aguilar [Aguilar 1991], il y a ségrégation de l'élément aux joints de grains. L'élément actif diminuerait alors la diffusion cationique externe et la vitesse d'oxydation. Cette hypothèse est défendue par la majorité des auteurs [Pint 1996 ; Cotell 1990 ; Colson 1995 ; Stringer 1989 ; Przybylski 1989a ; Przybylski 1989b]. Néanmoins, d'autres auteurs ne considèrent pas l'inversion du mécanisme de croissance comme le facteur le plus influent sur le comportement de l'alliage vis-à-vis de l'oxydation à haute température

[Pieraggi 1994 ; Pint 1996]. Selon Pint, les **alliages contenant l'élément réactif** voient cet élément s'accumuler à l'interface interne et diffuser ensuite en direction de l'interface couche/oxygène au cours du processus d'oxydation. Ceci serait dû à leur grande affinité pour l'oxygène et leur faculté à diffuser via les joints de grains de la couche d'oxyde. A noter que ce mécanisme connu sous le nom de "**Dynamic-Segregation Theory**" n'est envisagé qu'à la suite d'une éventuelle période transitoire [Pint 1996] (figure A-5).

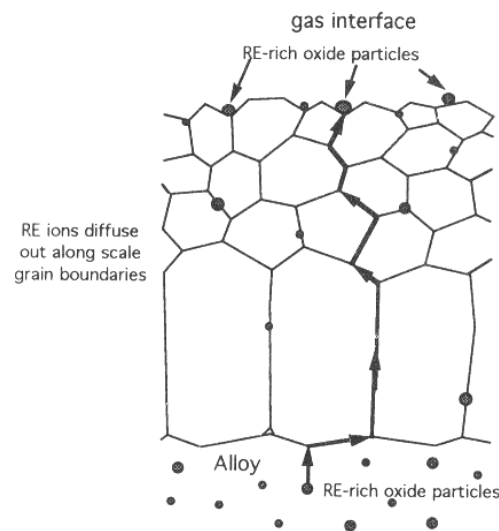


Figure A-5. Schéma montrant la diffusion externe des éléments actifs le long de joints de grain de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation à haute température [Pint 1996].

Diminution de la vitesse d'oxydation :

L'élément actif permet aussi de réduire la vitesse d'oxydation de l'alliage. Il permet notamment le maintien du régime parabolique tout au long des tests d'oxydation [Capitan 1998]. Les travaux de Riffard sur les dépôts d'yttrium [Riffard 2001] montrent que quel que soit le mode d'incorporation sur le matériau brut (implanté ou sol-gel), l'addition d'un élément actif abaisse la valeur des constantes de vitesse d'oxydation. Cette diminution a pour conséquence la formation de couches d'oxyde plus fines et plus compactes. Mitra fait un constat similaire avec un dépôt superficiel de CeO_2 sur l'acier AISI 304 [Mitra 1993]. Dans ce cas, la taille des particule de CeO_2 peut avoir une grande importance sur la réduction de la vitesse d'oxydation de l'AISI 304 à 990°C [Patil 2002] (figure A-6).

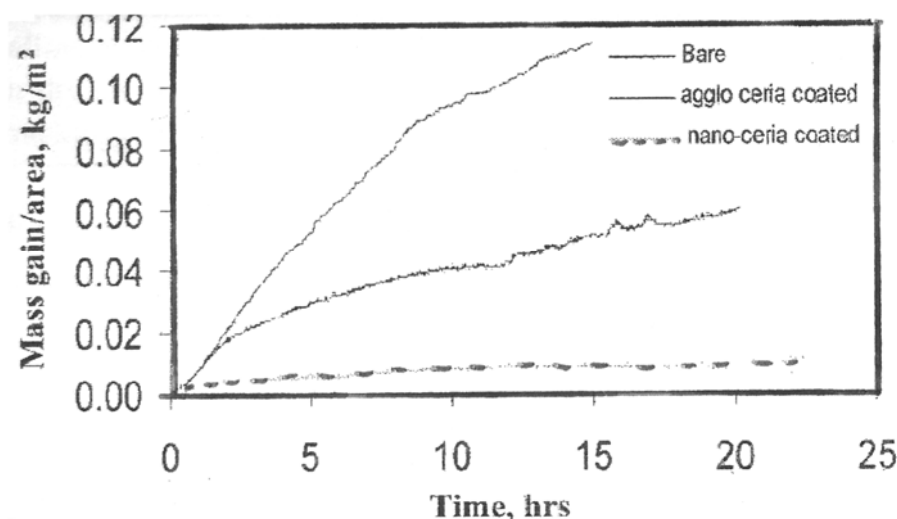


Figure A-6. Courbes de prise de masse montrant que la taille des particules de CeO_2 peut avoir une grande importance sur la réduction de la vitesse d'oxydation de l'acier AISI 304 à 990°C [Patil 2002].

Paúl montre qu'un dépôt de lanthane ou de cérium (par pyrolyse d'un aérosol) permet de diminuer la constante de vitesse parabolique d'un facteur 10 lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 à 900°C [Paúl 2001a ; Paúl 2001b]. Ce même auteur montre que l'implantation ionique du cérium, suivi d'un recuit permettant d'annihiler les défauts engendrés dans la structure de l'acier, conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation à 900°C [Paúl 2002].

Oxydation sélective du chrome :

De nombreux auteurs ont aussi observé que la présence d'un élément actif permettait d'avoir un même effet protecteur pour une teneur en chrome plus faible. Une teneur entre 10 et 13 % en chrome serait alors suffisante pour former une couche continue de chromine lors de l'oxydation. Hou a montré l'effet bénéfique des dépôts d'oxydes de lanthane (La_2O_3), d'yttrium (Y_2O_3) et de cérium (CeO_2) sur les alliages Ni-25Cr et Co-35Cr [Hou 1987]. Pérez montre une oxydation sélective du chrome dans le cas de l'implantation ionique du cérium sur l'acier AISI 304 oxydé à 900°C [Pérez 1998]. Gutiérrez explique que dans les mêmes conditions, le rapport **Cr/Fe** dans la couche d'oxyde est favorisé par l'implantation ionique du cérium. Il a d'ailleurs été montré que l'implantation ionique du cérium provoque un enrichissement à la surface de l'acier AISI 304 avant oxydation [Gutiérrez 2000] (figure A-7). D'autres auteurs n'attribuent pas cet effet bénéfique à l'oxydation sélective du chrome mais

plutôt à l'**état métallurgique de l'alliage qui contient des éléments actifs** [Lopez 2003]. Pint explique la diminution de la durée des étapes transitoires par l'affinement des grains métalliques engendré par la présence des éléments actifs [Pint 1996].

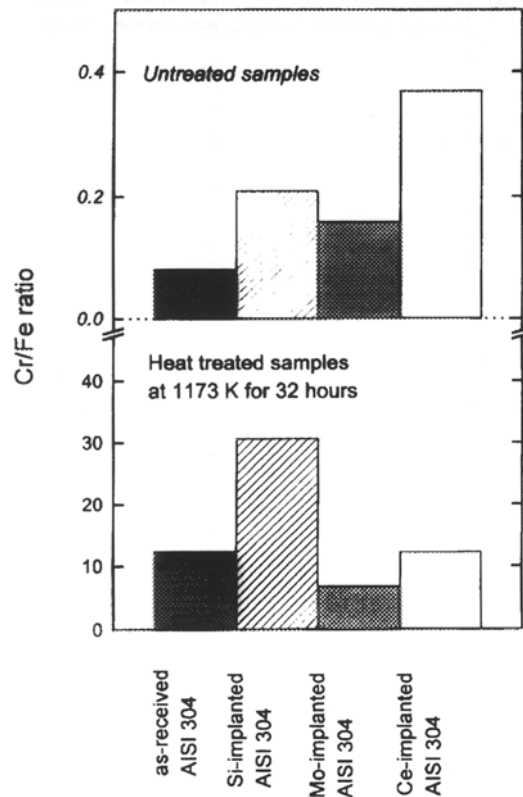


Figure A-7. Diagramme montrant que l'implantation ionique du cérium provoque un enrichissement en chrome à la surface de l'acier AISI 304 avant oxydation. Le rapport Cr/Fe dans la couche d'oxyde formée à 1173 K pendant 32 heures est favorisé par l'implantation ionique du cérium. [Gutiérrez 2000].

Modification de la taille des grains de la couche d'oxyde :

La modification de la taille des grains de la couche d'oxyde est un phénomène souvent associé aux effets des éléments actifs tels que le cérium en dépôt sol-gel [Aguilard 1993] ou par dépôt OMCVD [Bonnet 1993]. Vu que la taille des grains joue sur le nombre de chemins de diffusion du chrome, un alliage à grain fin permet de multiplier le nombre de joints de grains et maintient un apport suffisant de chrome en surface [Basu 1991]. D'après Stringer, le blocage de la diffusion cationique par les terres rares est responsable de la diminution de la taille des grains d'oxyde de chrome [Stringer 1989]. Ces résultats sont toutefois contestés par Przybylski qui montre que la taille des grains d'oxyde est identique sur un matériau brut et sur le même matériau implanté à l'yttrium [Przybylski 1989].

Influence sur l'adhérence des couches d'oxyde :

L'effet des terres rares semble très important sur l'adhérence des couches d'oxyde [Mitra 1993]. Cette adhérence est mise à l'épreuve sous l'effet des contraintes imposées par les cycles thermiques. Ces tests ont permis à Pérez [Pérez 1999] et à Colson [Colson 1995] de mettre en évidence l'apport bénéfique du silicium et du cérium sur leurs aciers. Un dépôt d'oxyde d'yttrium empêche l'écaillage de la couche à 800°C [Laursen 1994].

Quel que soit son mode d'introduction dans l'alliage, l'effet le plus important des éléments actifs sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs est l'amélioration de l'adhérence de la couche formée.

Les différents travaux qui tentent d'expliquer l'origine de cette amélioration conduisent à plusieurs suppositions :

- Rhys-Jones [Rhys-Jones 1988, Hou 1987] pensent que l'élément actif inhibe le rôle des impuretés en empêchant des éléments comme le soufre, le phosphore ou le carbone de s'accumuler à l'interface oxyde-métal.
- Le transport interne d'oxygène conduit à la création de pics d'ancrage et la formation d'une interface irrégulière.
- Hindam évoque la possibilité d'un changement des coefficients de dilatation de l'oxyde [Hindam 1982].
- Le rayon ionique important des terres rares limite la porosité des couches d'oxydes [Yang 1987 ; Chevalier 2002].

Toutefois, il apparaît que les études sur l'oxydation des aciers chromino-formeurs ne fait que très peu apparaître le **rôle du lanthane** et les éventuelles **synergies** avec les éléments d'alliage tels que le **silicium et manganèse**.

De plus, les travaux cités ne font généralement pas apparaître de caractérisation structurales *in situ* par DRX alors qu'il a été montré l'intérêt de cette méthode, en particulier dans le cas de l'oxydation de l'acier AISI 304 entre 800 et 1000°C [Riffard 2006].

C.4. Influence du silicium.

Dans les aciers de type AISI 304, formeurs de chromine, le silicium est un élément dont le comportement doit être considéré avec attention lors de l'oxydation à haute température. Même si une trop grande teneur de cet élément semble altérer les propriétés mécaniques du métal de base [Armand 1990], son incorporation permet d'augmenter la résistance à l'oxydation des alliages. Plusieurs auteurs [Huntz 1995 ; Basu 1991 ; Evans 1983] l'ont étudié et expliquent que le silicium s'accumule à l'interface interne alliage-couche de Cr_2O_3 avec pour effet de bloquer la diffusion cationique. Le silicium, supposé présent sous forme de silice, permet alors une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage.

Mécanisme :

C'est la grande affinité du silicium pour l'oxygène qui permettrait son oxydation à l'interface interne en développant des îlots de SiO_2 le long des joints de grains du métal [Landkof 1985 ; Aguilar 1992]. Cette silice serait alors à l'origine de la formation d'une barrière à la diffusion mais aussi de l'ancrage de la couche de chromine par les particules de silices formées par oxydation interne [Seal 1994 ; Durham 1998]. Elle est aussi à l'origine d'une baisse de la porosité à l'interface interne avec des particules d'oxydes internes qui agissent comme des pièges pour les lacunes [Nagai 1989]. La présence de silicium se traduit également par une **diminution de la quantité d'oxyde de fer peu protecteur** [Pérez 1999 ; Wouters 2004] et la disparition des nodules riches en fer [Basu 1991].

Influence de la teneur en Silicium:

Paul a montré que, lors de l'oxydation d'aciers de type AISI 304 entre 900 et 1000°C, une augmentation de la teneur en silicium jusqu'à 0,88% en masse réduit la prise de masse de l'acier et conduit à la formation de la chromine seule à 1000°C. Il faut toutefois noter que l'acier élaboré avec cette teneur élevée en silicium était **exempt de manganèse** et que la comparaison entre l'oxydation à 900°C et 1000°C n'est pas possible si les aciers ne sont pas identiques [Paúl 2001c]. Par contre, il est admis qu'une **trop** grande quantité **de silicium** entraîne un **écaillage plus important** localisé à l'interface métal-silice et/ou l'interface silice-chromine [Evans 1983] (figure A-8).

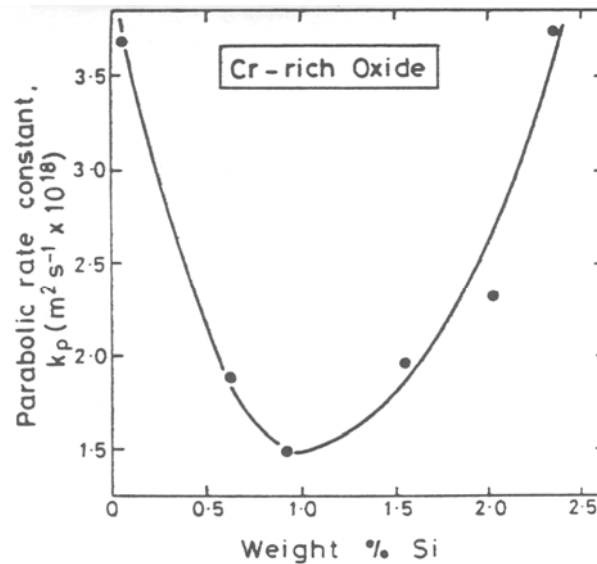


Figure A-8. Diagramme montrant la variation des constantes de vitesse paraboliques en fonction de la teneur en silicium [Evans 1983].

C'est pour cette raison et parce que le silicium altère les propriétés d'adhérence de la couche qu'il est rarement introduit dans l'alliage avec des teneurs supérieures à 1 % (en tout cas avec 2% maximum pour les aciers riches en chrome).

La présence du chrome est primordiale pour éviter la formation de la fayalite Fe_2SiO_4 , qui est une très mauvaise barrière de diffusion [Manning 1983 ; Stott 1995]. D'ailleurs, d'après Stott, la quantité nécessaire de silicium pour former SiO_2 doit être plus faible lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmente [Stott 1995], (figure A-9).

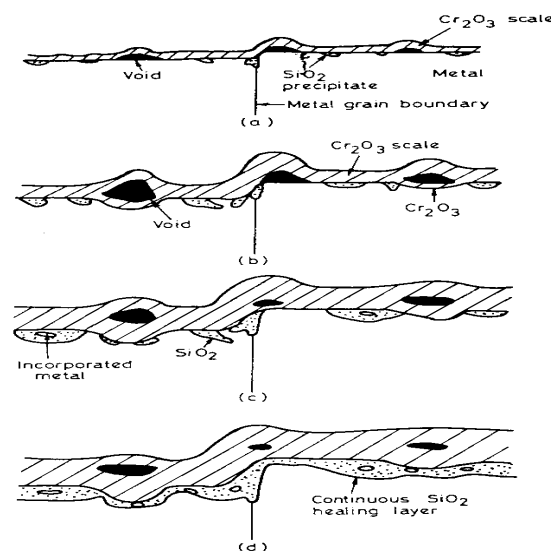


Figure A-9. Représentation schématique de l'établissement progressif d'une couche de silice sur un alliage Fe-26Cr-1Si à 1000°C [Stott 1995].

Synergie avec les terres rares :

Riffard explique que la formation d'une fine couche continue riche en silicium à l'interface métal oxyde est favorisée par la présence de l'yttrium sur un acier AISI 304 [Riffard 2002].

Un effet similaire est observé avec le lanthane (dépôt sol gel) et l'oxyde mixte **LaCrO₃** a été détecté dans la couche d'oxyde [Paúl 2007].

Dépôts de Silicium:

Récemment, une étude a été effectuée sur l'introduction superficielle de la silice par dépôt chimique en phase vapeur sur l'acier AISI 304 à 450-550°C. Ceci conduit à la formation de siliciures de type Fe₃Si, Fe₅Si₃, FeSi, et FeSi₂. L'adhérence de ce type de dépôt devient mauvaise quand son épaisseur augmente. A l'heure actuelle aucun test d'oxydation à haute température n'a permis de montrer son influence bénéfique par rapport aux alliages contenant le silicium en tant qu'élément d'alliage [Pérez 2002].

Par contre, l'implantation ionique du silicium semble avoir des effets bénéfiques sur l'oxydation de ce type d'acier à haute température, sous oxygène [Pérez 1998 ; Pérez 1999].

C.5. Influence du manganèse.

Il existe une controverse concernant l'effet du manganèse dans les aciers chromino-formeurs. Si tous les auteurs sont d'accord pour dire que cet élément **diffuse toujours très rapidement à l'interface externe** des couches d'oxydes [Lobnig 1992 ; Desport 1988 ; Stroosnijder 1990 ; Roure 1994], tous ne sont pas convaincus de son effet bénéfique sur l'oxydation à haute température.

Saeki a observé à 1000°C une augmentation de l'épaisseur des couches les rendant plus fragiles lorsque le taux de manganèse dans un alliage chromino-formeur diminue [Saeki 1995]. Les oxydes formés à partir du manganèse auraient un rôle protecteur en étant à la surface de la couche. Ils **empêcheraient la conversion de la chromine en CrO₃**, un oxyde volatil au-delà de 900°C en formant un oxyde de type spinelle Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ [Tedmon 1966 ; Graham 1971 ; Tawancy 1996].

D'autres auteurs précisent que le manganèse conduit à la formation d'**oxydes poreux non protecteurs** [Landkof 1985 ; Hussain 1995]. Malgré tout, même si ces structures spinelles au manganèse ont tendance à se fissurer [Landkof 1985], elles ne compromettent pas la nature protectrice de la couche de chromine sous-jacente [Basu 1991].

C.6. Spectroscopie Infrarouge.

La différenciation de certains oxydes de type M_2O_3 et AB_2O_4 est difficile à réaliser par la diffraction des rayons X seule parce que les structures cristallines présentent des **paramètres de maille très voisins**. Les analyses chimiques quantitatives par EDS peuvent permettre de préciser la composition de ces oxydes. Toutefois, il apparaît intéressant d'utiliser une technique d'analyse complémentaire qui permette d'apporter plus de certitude sur la nature des oxydes formés. La littérature fait état de résultats obtenus par analyse infrarouge. Cette technique semble pouvoir aider à l'identification des oxydes métalliques [Guillamet 1993]. Mc Devitt a répertorié les fréquences les plus représentatives des oxydes formés à partir de 52 éléments métalliques dans la gamme $700-240\text{ cm}^{-1}$ [McDevitt 1964]. Il a aussi montré que ce sont les particules de moins de 10 microns de diamètre qui donnent les spectres les plus représentatifs en transmission.

C.6.1.Facteurs d'influence sur les spectres infrarouge.

a) Les molécules adsorbées

Greenler a étudié les spectres infrarouges des couches mono-atomiques de molécules adsorbées sur un métal massif. Il apparaît que l'absorption d'une couche mince en réflexion dans les conditions optimales est 25 fois plus grande que l'absorbance obtenue en transmission au travers du film sous incidence normale [Greenler 1966]. Ce problème ne sera pas rencontré lors de cette étude où les spectres IR-TF seront effectués en transmission.

b) Comparaison réflexion et transmission

Allen a comparé les spectres obtenus sur les oxydes Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 et ZrO_2 en fonction des méthodes d'analyse. L'allure des spectres diffère selon que les oxydes sont analysés en transmission, en réflexion sur des couches minces ou sur des couches épaisses [Allen 1977]. Ceci nous conduit à penser que la comparaison entre des spectres obtenus sur les oxydes de référence (pulvérulents) et sur les couches d'oxyde doit se faire dans les mêmes conditions. Dans notre étude nous avons choisi de travailler en transmission sur des oxydes de référence et des couches broyées avec des granulométries identiques (poudres tamisées).

L'analyse IR-TF en réflexion est plutôt utilisée pour analyser les couches minces [Francis 1959] [Greenler 1969]. L'analyse IR-TF par réflexion spéculaire à angle variable peut permettre d'étudier les étapes initiales d'oxydation des aciers AISI 304 et AISI 316 à haute température [Lefez 1994]. Il est alors possible de mettre en évidence des éléments d'alliage mineurs [Lenglet 1997]. Lors de l'oxydation de l'acier AISI 304, Mertens a pu montrer que Fe_2O_3 et l'oxyde prédominant après oxydation à 400 et 500°C. A 850°C on observe la formation du chromite de fer FeCr_2O_4 , de Fe_2O_3 et de Cr_2O_3 . Jusqu'à 850°C aucun oxyde de nickel n'a été détecté [Mertens 1978].

c) Influence des paramètres physico-chimiques

Lors des études en réflexion, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du film sont des paramètres qui jouent sur l'aspect du spectre infrarouge [Greenler 1971 ; Thibault 1976]. L'absorption varie aussi beaucoup avec l'angle d'incidence et la polarisation du rayonnement incident [Greenler 1969].

d) Oxydes de Chrome :

Fève a présenté un travail sur l'analyse de la chromine Cr_2O_3 développé à la surface du chrome métallique à 400°C [Fève 1985]. Une comparaison a été faite avec la chromine (Cr_2O_3) en poudre et les oxydes CrO_2 et CrO_3 [Marshall 1965]. Les auteurs en concluent que la couche de chromine développée, sous air, sur le chrome pur, **contient du chrome à la**

valence [VI] ce qui montre l'intérêt d'une telle méthode. Il existe une corrélation linéaire entre le déplacement chimique des pics de l'oxyde et le nombre d'oxydation du chrome dans les composés. Sur le chrome pur, il a aussi été montré que l'analyse en réflexion peut permettre à la fois d'identifier les oxydes et de mesurer l'épaisseur d'une couche de corrosion [Swallow 1982, Allen 1982, Machefert 1991]. Des études ont même été réalisées sur des monocristaux de Cr_2O_3 . La comparaison avec l'alumine montre que la part de covalence dans la liaison est plus grande dans la chromine [Renneke 1965].

d) Oxydes de fer :

Jasinski a présenté des analyses IR-TF effectuées en réflexion sur 11 formes cristallines d'oxydes de fer et de carbonates de fer [Jasinski 1988]. Les maxima d'absorption des films d'oxyde sont sensibles à une mise sous vide. Poling donne quelques exemples de spectres obtenus en transmission sur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO et $\gamma\text{-FeOOH}$ [Poling 1969]. A titre d'exemple cet auteur montre que les maxima d'absorption des films de Fe_3O_4 , obtenus en réflexion ne sont pas situés aux mêmes nombres d'onde que ceux obtenus en transmission.

e) Oxydes mixtes de structure corindon.

Volenik a présenté des résultats IR-TF obtenus sur des oxydes de type corindon $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ entre 300 et 750 cm^{-1} avec x variant de 0 à 2 [Volenik 1981] (figure A-10). Une distinction est possible entre les oxydes concernés.

f) Oxydes mixtes de structure spinelle

Un ensemble d'oxydes mixtes de structure spinelle a été étudié sous l'angle de la distribution des cations divalents et trivalents au sein de la structure. Il a été présenté des résultats IR-TF obtenus sur des oxydes de type $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ entre 300 et 750 cm^{-1} avec y variant de 0 à 1,96 [Lenglet 1997 ; Lutz 1991 ; Volenik 1981]. Le spectre du chromite de manganèse MnCr_2O_4 a été calculé par Himmrich [Himmrich 1991].

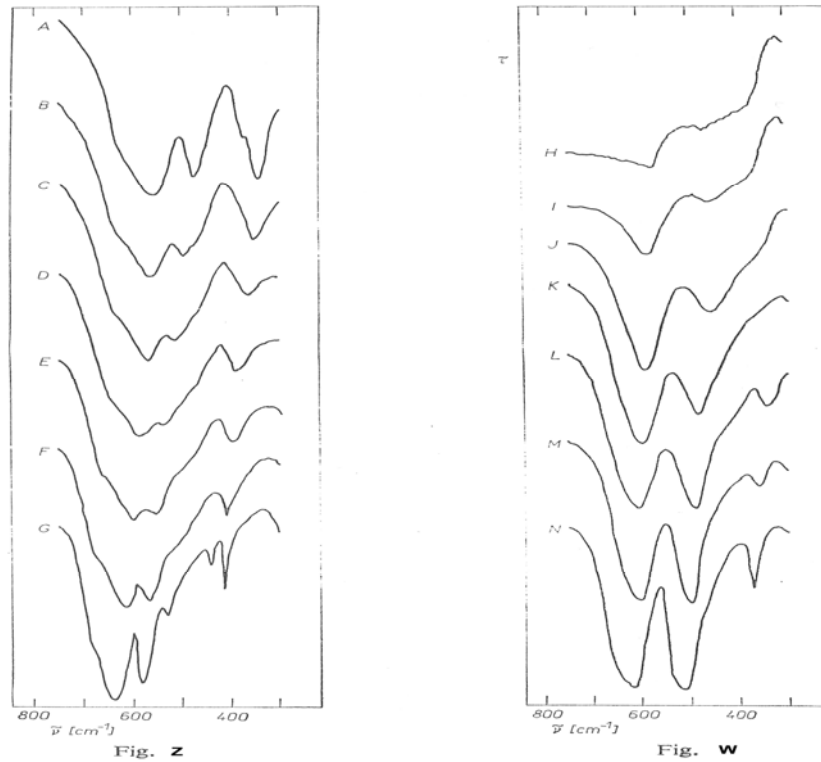


Figure A-10. fig. Z) Spectres IR des oxydes de type corindon $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ avec x compris entre 0 (A) et 2 (G) - fig.W) Spectres IR des oxydes de type spinelle $Fe_{3-y}Cr_yO_4$ avec y compris entre 0 (H) et 1,96 (N) [Volenik 1981].

g) Oxydes de silicium SiO_2 et Alumine

Volenik montre qu'une bande à 1100 cm^{-1} avec un **épaulement** à 1198 cm^{-1} correspond à des bandes de vibration **Si-O dans SiO_2** [Volenik 1997] (figure A-11). Même si l'alumine n'est pas susceptible de se former sur notre acier, il est intéressant de citer que l'analyse IR-TF de cet oxyde a été effectuée par Amores entre 50 et 1000 cm^{-1} dans le cadre d'une étude qui portait sur l'analyse des solutions solides de Al_2O_3 dans $\alpha\text{-FeCrO}_3$ [Amores 1999]. A titre indicatif, il est aussi possible d'analyser des phases telles que $Y_3Al_5O_{12}$ par IR-TF [Le Floch 1995].

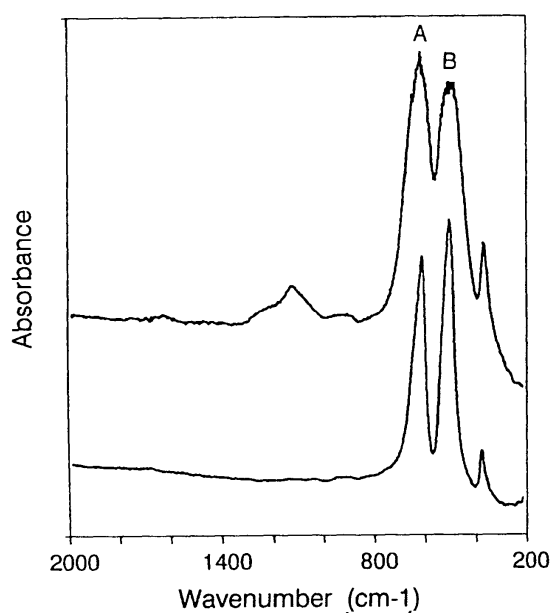


Figure A-11. Spectres IR de l'oxyde de type spinelle $Fe_{1,04}Cr_{1,96}O_4$ [Volenik 1997].

La revue bibliographique, concernant les études menées sur les alliages chromino-formeurs, montre qu'il reste encore des comportements inexpliqués aux températures les plus élevées (entre 900 et 1000°C). L'influence du silicium ne semble pas négligeable et nous porterons une attention toute particulière sur son mode d'action.

Il ressort aussi que l'analyse des oxydes formés par DRX in situ, devra nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des processus d'oxydation, en particulier en présence de cérium et de lanthane à la surface de l'échantillon.

Les données bibliographiques recueillies sur l'analyse des oxydes par IR-TF vont nous permettre de mieux cerner les paramètres à prendre en compte lors des analyses infrarouges et de mieux interpréter les résultats obtenus par une meilleure identification des oxydes. Parmi les objectifs de ce travail, il avait été envisagé d'analyser les couches en réflexion spéculaire. Cette revue bibliographique nous montre que, dans un premier temps, il est préférable d'effectuer les analyses IR-TF en transmission.

Chapitre B

Techniques Expérimentales

B.1. L'acier étudié.

L'étude de la corrosion à haute température a été effectuée sur un acier chromino-formeur commercial référencé AISI 304 (ou X5CrNi18-10). Cet acier inoxydable contient 18% en masse de chrome et des éléments tels que le manganèse et le silicium, comme l'indique la composition pondérale de l'alliage déterminée par I.C.P.M.S., présentée dans le tableau B-1.

Elément	Fe	C	S	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	Co	Cu
% massique	Bal.	0,053	0,004	1,52	0,475	17,9	9,05	0,15	0,007	0,215	0,096

Tableau B-1. Composition de l'acier AISI 304 (en pourcentage massique)

Cet acier génère une couche de chromine lors de l'oxydation à haute température. Bien que cet acier soit utilisé industriellement à des températures n'excédant pas 800°C, les tests d'oxydation ont été menés dans une gamme de température s'étendant de 800 à 1000°C. Ceci ne correspond pas aux conditions usuelles d'utilisation d'un tel acier, mais permet de le solliciter dans des conditions extrêmes et de caractériser l'effet des terres rares dans de telles conditions.

L'acier se présente sous forme de tôles laminées dans lesquelles nous avons découpé des plaquettes de dimension 20 mm x 10 mm x 1 mm, percées d'un trou de 1,7 mm lorsqu'il s'agit de les suspendre dans la thermobalance lors des tests d'oxydation. Ces échantillons sont alors polis mécaniquement par l'intermédiaire de papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'au grade 800 puis nettoyés successivement dans l'eau puis l'alcool éthylique avant oxydation.

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur un minimum de 5 échantillons bruts préalablement polis révèle un mélange des phases austénitique γ (JCPDS 33-397) et ferritique α (JCPDS 37-474) du substrat métallique (figure B-1), confirmant ce qu'Elmer avait proposé pour la gamme des aciers de la série AISI 300 [Elmer 2000].

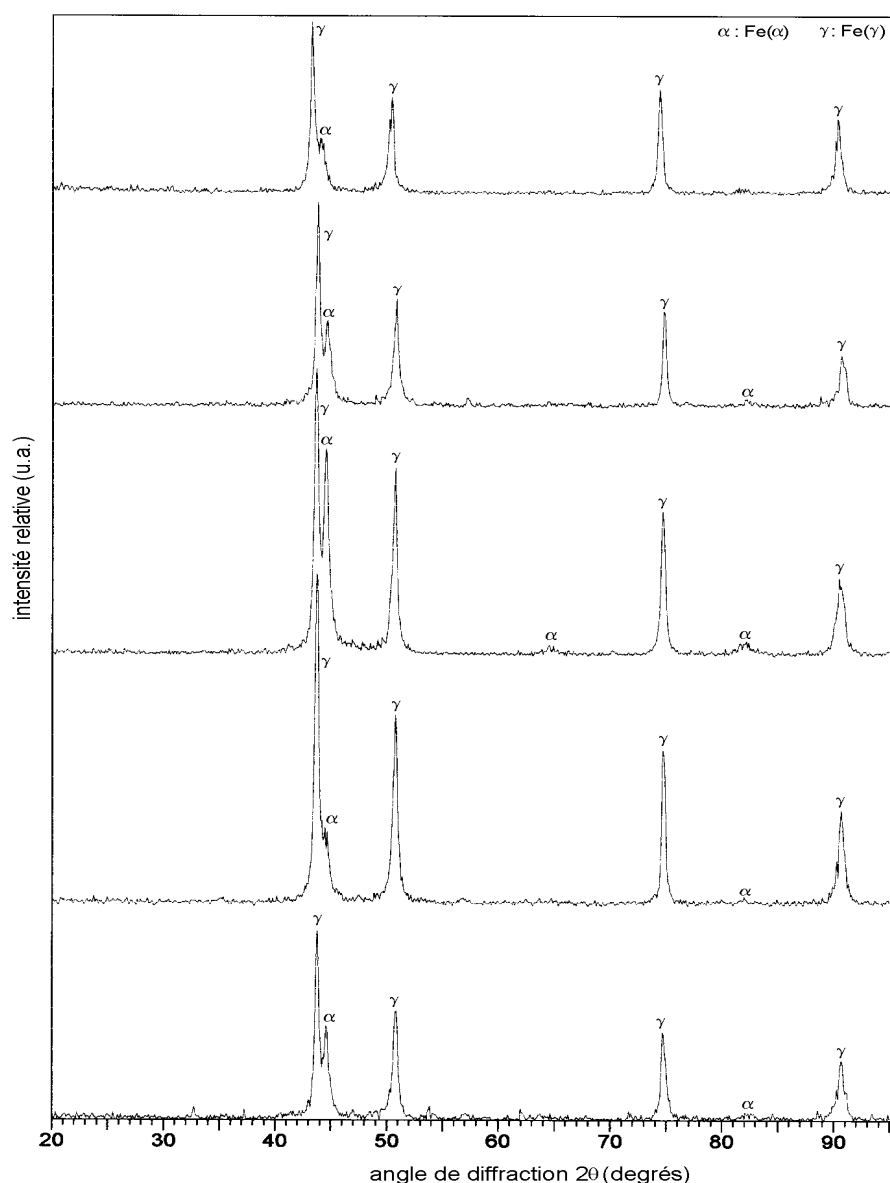


Figure B-1. Analyses par diffraction des rayons X des échantillons bruts polis avant oxydation.

B.2. Méthode de dépôt de cérium et lanthane par la méthode sol-gel.

D'après le procédé décrit par Courty [Courty 1997], la méthode consiste en un trempage rapide (quelques secondes) de l'échantillon dans une solution d'hydroxyde de cérium ou lanthane, suivi d'un séchage sous courant d'air chaud (environ 50°C) pendant 5 minutes.

Pour réaliser cette solution, on introduit 0,0912 mole de nitrate de cérium ou de lanthane $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,2736 mole d'ammoniaque à 28% dans un erlenmeyer contenant 2 litres d'eau distillée. Il se forme alors un précipité blanc d'hydroxyde de terre rare $\text{La}(\text{OH})_3$ ou $\text{Ce}(\text{OH})_4$ selon les réactions :



Après décantation, le précipité est rincé à l'eau distillée, puis placé dans une étuve à 60°C pendant 12 heures. On obtient alors une pâte blanchâtre d'hydroxyde de terre rare. Cet hydroxyde est ensuite dissout par addition d'acide nitrique à 69%. Cette dernière opération s'effectue à une température supérieure à 60°C pendant 30 minutes jusqu'à une stabilisation du pH à 0,5. La concentration finale est ajustée à 0,4 mole l⁻¹ d'élément actif par adjonction d'eau distillée. On obtient une solution limpide et transparente d'hydroxyde de cérium ou de lanthane.

L'épaisseur du film d'hydroxyde de cérium ou de lanthane déposé est de l'ordre de 0,40 µm pour une quantité initiale de La(OH)₃ ou de Ce(OH)₄ d'environ 0,18 mg.cm⁻².

Le revêtement sol-gel ne modifie pas la structure de l'acier traité. La structure cristalline du dépôt n'a pas pu être identifiée directement après séchage, car l'hydroxyde déposé s'avère très mal cristallisé. Pour amorcer sa cristallisation, il aurait été nécessaire d'opérer un traitement thermique afin d'obtenir une densification et une amélioration de l'ancrage du dépôt [Landkof 1985 ; Moon 1989 ; Ramanathan 1990].

La mise en œuvre d'un dépôt sol-gel nécessite également certaines précautions concernant la rugosité de surface. Une des phases primordiales pour un bon "accrochage" du dépôt est la préparation de la surface de l'échantillon. En effet, certains revêtements peuvent ne pas adhérer sur des surfaces polies miroir. C'est la raison pour laquelle le polissage de nos échantillons a été effectué jusqu'au grade 800.

B.3. Tests d'oxydation à haute température.

B.3.1. Etude cinétique en conditions isothermes.

Les tests d'oxydation ont été suivis par le tracé continu des courbes de prise de masse en fonction du temps par analyse thermogravimétrique (ATG). En suivant la prise de masse d'un échantillon au cours de son oxydation, il est possible d'en déduire le régime cinétique et de recueillir des indications sur le mécanisme réactionnel.

En condition d'oxydation isotherme, les échantillons ont été testés dans une thermobalance SETARAM TG-DTA 92. Il s'agit d'une thermobalance dotée d'une grande sensibilité lui permettant de déterminer des variations de masse de l'ordre de 1 μg . Le refroidissement par eau du four permet de contrôler la température d'oxydation à plus ou moins 1°C. La montée en température était préalablement fixée à 30 minutes sous argon jusqu'à la température de l'essai. Les tests d'oxydation ont été conduits pendant un minimum de 100 heures sous *balayage d'air à la pression atmosphérique* avec un débit de l'ordre de 150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ sur un minimum de trois échantillons afin de tester la reproductibilité des résultats obtenus.

B.3.2. Exploitation des courbes / Détermination des constantes paraboliques 'oxydation.

Les cinétiques d'oxydation d'aciers inoxydables chromino-formeurs suivent classiquement des lois de type parabolique où k_p , la constante d'oxydation parabolique, caractérise la vitesse de réaction selon l'équation :

$$(\Delta m/S)^2 = k_p \cdot t + C \quad (\text{Eq. B-3})$$

Cette constante peut être déterminée par le tracé de la fonction $(\Delta m/S)^2 = f(t)$, mais il est plus communément admis d'étudier la fonction $(\Delta m/S) = f(\sqrt{t})$ selon les travaux proposés par Pieraggi [Pieraggi 1987]. Cette deuxième méthode permet de déterminer plus précisément la valeur de la constante parabolique d'oxydation du stade stationnaire, en minimisant l'effet de l'incertitude expérimentale sur l'instant initial de la réaction.

A partir des mesures de prise de masse, il est possible d'évaluer l'épaisseur de chromine formée. Selon l'hypothèse que la chromine demeure le produit de corrosion très majoritairement formé, la relation liant la prise de masse expérimentalement relevée par ATG et l'épaisseur approximative de la couche d'oxyde formée s'écrit :

$$e_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \Delta m/S \cdot 1/\rho = 0,19 \cdot (\Delta m/S) \quad (\text{Eq. B-4})$$

avec $e_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: épaisseur de la couche d'oxyde (cm) ;

$(\Delta m/S)$: prise de masse en oxygène mesurée par ATG (g/cm^2).

Masse volumique de Cr_2O_3 $\rho = 5,21 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$

Ce calcul ne tient pas compte des éventuelles porosités présentes dans la couche et de l'analyse élémentaire qui montre que la couche n'est généralement pas formée de la chromine seule.

B.3.3. Traitements en conditions cycliques.

En condition de cyclage thermique, les échantillons ont été testés à l'intérieur de fours tubulaires ; chaque cycle se présente comme la succession d'une séquence de 20 h à haute température, suivie d'un refroidissement brutal et d'une période de latence d'une durée de 4 h à température ambiante. Il apparaissait nécessaire de travailler dans des conditions aussi sévères qui pouvaient générer un écaillage potentiellement important des couches d'oxyde formées, afin de tester leur adhérence sur les alliages bruts ou traités. La reproductibilité des résultats a été testée en effectuant l'étude sur une série de trois échantillons placés dans les mêmes conditions expérimentales. Les variations de masse reportées sur les courbes sont les **variation de masse nettes** (pesée de l'échantillon sans les éventuels débris de couche qui sont tombés de la surface de l'échantillon).

L'étude de l'adhérence des couches d'oxyde fait appel à la notion de **contraintes thermiques** [Mevrel 1987]. Ces contraintes apparaissent généralement lors du refroidissement d'échantillons ayant été oxydés à haute température. Elles sont dues aux différences de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde ($7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour Cr_2O_3) et le métal lui ayant donné naissance ($18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour les aciers austénitiques) (Schütze 2000). Les coefficients de dilatation thermique des oxydes étant inférieurs à ceux des métaux, il apparaît ainsi des contraintes de compression dans la couche. Le modèle proposé permet d'établir le taux de contraintes dans le métal et dans l'oxyde selon :

$$\sigma_{ox} = - \int_{Tf}^{Ti} \frac{\frac{E_{ox}(T)}{1-\nu_{ox}} (\alpha_{ox}(T) - \alpha_m(T))}{1 + \frac{t_{ox}}{t_m} \frac{E_{ox}(T)}{E_m(T)} \frac{1-\nu_m}{1-\nu_{ox}}} dT \quad (\text{Eq. B-5})$$

$$\sigma_m = - \int_{Tf}^{Ti} \frac{\frac{E_m(T)}{1-\nu_m} (\alpha_m(T) - \alpha_{ox}(T))}{1 + \frac{t_m}{t_{ox}} \frac{E_m(T)}{E_{ox}(T)} \frac{1-\nu_{ox}}{1-\nu_m}} dT \quad (\text{Eq. B-6})$$

avec : σ_m, σ_{ox} : contraintes respectivement dans le métal et dans l'oxyde

E_m, E_{ox} : modules de Young respectivement du métal et de l'oxyde

t_m : demi-épaisseur du substrat dans le cas du système métal-oxyde de type sandwich (oxyde-métal-oxyde)

t_{ox} : épaisseur de l'oxyde

ν_{ox}, ν_m : coefficients de Poisson de l'oxyde et du métal

α_{ox}, α_m : coefficients de dilatation thermique de l'oxyde et du métal

Ces contraintes apparaissent au cours du refroidissement après une oxidation en condition isotherme ou lors de cycles thermiques. Lorsque la vitesse de refroidissement est rapide, ces contraintes ne peuvent pas être relaxées par déformation plastique. Il apparaît alors une fissuration marquée et parfois des décollements de la couche de corrosion.

B.4. Caractérisation des produits de corrosion.

B.4.1. Diffraction des rayons X.

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) avec une radiation générée par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 0,154 \text{ nm}$) sur un appareil X'Pert Philips.

B.4.1.1. DRX en configuration classique.

Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffusées est effectif selon la condition de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. B-7})$$

Connaissant λ et θ , on détermine $d_{(hkl)}$. Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S. les structures analysées peuvent être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert Graphics.

B.4.1.2. Epaisseur de la couche de Cr_2O_3 analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Les faibles épaisseurs des couches de corrosion formées sur les alliages FeCrNi nous conduisent à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement sa partie superficielle.

L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matière traversée. Cette intensité est décrite par la relation (Eq. B-8) :

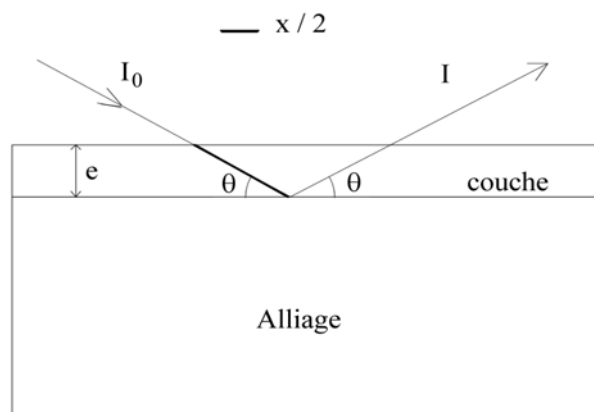


Figure B.2. Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (\text{Eq. B-8})$$

$$\text{avec } x = 2 \cdot e / \sin \theta$$

et I : intensité du faisceau transmis
 I_0 : intensité du faisceau incident
 μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié (cm^{-1})
 e : épaisseur analysée (cm)
 θ : angle d'incidence du faisceau

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de la relation (Eq. B-9) :

$$e = - (\ln I/I_0 \cdot \sin \theta) / (2 \cdot \mu) \quad (\text{Eq. B-9})$$

A partir de là, il nous faut faire deux suppositions :

- Nous ne considérerons seulement que les pics d'intensité supérieure à 10 %, soit $I_t/I_0 = 0,1$. Cette valeur de 10 % de I_0 correspond à la valeur minimum significative.
- Ce calcul suppose que le matériau analysé a une composition homogène donc que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde (Cr_2O_3), ce qui n'est pratiquement jamais le cas.

Nous ferons donc ce calcul pour une couche de chromine en conditions $\theta/2\theta$ (tableau B-3) grâce aux données physico-chimiques du tableau B-2 [NIST]. Les diffractogrammes étant obtenus entre 20 et 90° 2θ nous ferons le calcul pour θ compris entre 10 et 45°.

Elément ou composé	Masse atomique (g.mol^{-1})	Masse volumique ρ (g.cm^{-3})	Coefficient d'absorption massique μ/ρ (cm^2g^{-1})
Cr	52	7,2	34,90
O	16,00	$1,43 \cdot 10^{-3}$	11,63
Cr_2O_3	152	5,21	33,70

Tableau B-2. Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de Cr_2O_3 .

Angle incident θ (degrés)	Epaisseur maximale de Cr_2O_3 analysée (μm)
10	11
45	46

Tableau B-3. Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments tels que le fer, le manganèse, le cérium ou le lanthane et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

B.4.1.3. DRX en configuration d'analyse *in situ* à haute température.

Les analyses en température s'effectuent au moyen d'une chambre à haute température Anton Paar HTK1200 (figure B-3) montée dans le diffractomètre de rayons X. Equipée de résistances en Kanthal, de fenêtres en Capton, et d'un circuit de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en température jusqu'à 1200°C. L'enregistrement des diffractogrammes s'opère en continu toutes les heures. Pour simplifier la présentation des résultats et dû au fait que l'évolution des oxydes formés est parfois assez lente, les figures présenteront un ensemble de diffractogrammes obtenus à intervalles réguliers.



Figure B-3 . La chambre à haute température Anton Paar HTK 1200.

B.4.2. Microscopie électronique à balayage couplée à une sonde X.

La caractérisation morphologique et chimique des couches formées après oxydation a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microsonde X (EDS) équipée d'un analyseur à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique d'un volume de solide de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$. Les analyses ont été réalisées à l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB) sur un appareil de type JEOL JSM-6400F à émission de champ (résolution 1,5 nm) couplé à une sonde Link. Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique de l'ordre de 100 Å de diamètre et d'énergie comprise entre 15 et 20 keV. L'interaction électrons-matière provoque différentes émissions utilisées pour former différents types d'images suivant un mode séquentiel. L'épaisseur concernée par l'interaction augmente avec l'énergie d'excitation. Les électrons secondaires, de faible énergie, sont utilisés pour former des images topographiques. Les électrons rétrodiffusés, d'énergie voisine de l'énergie d'excitation, servent à former des images de composition. Les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon sont analysés par un spectromètre dispersif en énergie (EDS). Ils sont utilisés soit pour obtenir une image X qui est une carte de répartition d'un élément dans une couche plus ou moins profonde selon l'énergie excitatrice, soit en sonde fixe pour avoir une analyse quantitative ponctuelle.

Une préparation spécifique des échantillons a été nécessaire pour l'observation de coupes transversales. Les échantillons ont alors parfois été enrobés dans de l'étain fondu puis placés dans une résine et installés dans un dispositif permettant leur polissage mécanique jusqu'au grade 1200, suivi d'une finition à la pâte diamantée de $3\mu\text{m}$ perpendiculairement à l'interface couche métal.

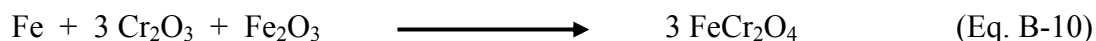
B.4.3. Spectroscopie infrarouge (IR-TF).

B.4.3.1 Synthèse des oxydes de référence pour l'analyse IR-TF.

Afin de pouvoir analyser la structure des couches par IR-TF, nous avons tout d'abord constitué une base de données de spectres d'oxydes de synthèse tels que le chromite de fer (FeCr_2O_4) [Robert 1981] et le chromite de manganèse ($\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$) [Levin 1981]. Nous avons aussi enregistré les spectres IR-TF des oxydes commerciaux tels que Cr_2O_3 et Fe_2O_3 ,

qui sont les oxydes susceptibles d'être formés lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 à haute température.

L'oxyde mixte FeCr_2O_4 a été synthétisé selon les données recueillies sur le diagramme de phases Cr-Fe-O [Robert 1981]. La synthèse de cet oxyde a été réalisée sous argon à 1300°C dans une thermobalance SETARAM TGA 92-1600 après avoir mélangé du fer pur (Fe) avec Cr_2O_3 et Fe_2O_3 selon l'équation suivante (Eq. B-10) :



Nous avons aussi synthétisé l'oxyde $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ selon les indications du diagramme de phases Cr-Mn-O [Levin 1981]. La synthèse a été réalisée en mélangeant Mn_2O_3 avec Cr_2O_3 dans un creusé d'alumine placé dans un four à moufle à 1000°C , sous air, selon l'équation (Eq. B-11):



Les oxydes de référence de structure corindon sont des oxydes de haute pureté (Cr_2O_3 [ALDRICH] et Fe_2O_3 [CARLO ERBA]).

Les spectres IR-TF, obtenus sur les oxydes commerciaux et sur les oxydes de synthèse, ont été recueillis à l'aide d'un spectromètre NICOLET IMPACT 400D. Les bandes d'absorption caractéristiques des oxydes de référence sont mentionnées dans le tableau I:

Tableau B-4. Bandes d'absorption, caractéristiques des oxydes de référence.

Oxydes (synthétiques et commerciaux)	FeCr_2O_4	$\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	Cr_2O_3	Fe_2O_3
Bandes d'absorption caractéristiques (cm^{-1})	613 574 504	658 609 500	684 648 621 582 568	587 540 469

B.4.3.2 Procédure permettant de récupérer la partie adhérente de la couche.

Pendse et Stringer [Pendse 1985] ont proposé une méthode permettant de dissoudre le métal présent sous une couche d'oxyde adhérente afin de pouvoir analyser seulement la couche d'oxyde. Nous avons donc préparé une solution à **10% de brome dans l'éthanol absolu**. Nous avons alors placé l'échantillon oxydé dans un becher contenant la solution de brome alcoolique pendant 3 jours à température ambiante. Après dissolution du métal, l'échantillon subit un rinçage et une filtration afin de collecter les particules d'oxyde. Les particules d'oxyde sont alors rincées à l'éthanol dans le but d'éliminer toute trace de brome et ensuite séchées au sèche-cheveux sur le filtre. Nous pouvons alors analyser les particules d'oxyde **broyées** par spectroscopie infrarouge IR-TF et diffraction des rayons X.

B.4.3.3 Technique expérimentale IR-TF.

Les analyses IR-TF ont été réalisées sur un spectromètre Nicolet Impact 400D. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} . La gamme des nombres d'onde va de 400 à 800 cm^{-1} . La préparation des pastilles nécessite 0.2 mg de particules d'oxyde mélangées à 100 mg de KBr sec. Le mélange a été broyé afin de préparer une pastille de 100 mg qui est finalement placée dans le spectromètre. Avant d'effectuer le mélange avec le KBr, nous avons tamisé la couche d'oxyde broyée afin de récupérer des particules d'une taille inférieure à $38\text{ }\mu\text{m}$. En effet, comme cela a été indiqué par McDevitt les particules d'oxyde doivent être suffisamment fines pour obtenir des bandes d'absorption bien définies dans l'infrarouge [McDevitt 1964].

B.4.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Les analyses MET ont été réalisées à l'Institut Carnot de Bourgogne sur un appareil JEOL 200 kV avec filament LaB₆. Cet appareil permet l'observation de la morphologie, l'analyse chimique locale et la micro-diffraction à l'échelle de quelques nm^2 . L'analyse MET nécessite d'avoir un échantillon transparent aux électrons ayant une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans notre étude, les particules de couches ont été broyées dans l'éthanol. Les fines particules ont été déposées sur une petite grille de cuivre par trempage dans la solution afin de récupérer les grains transparents aux électrons.

Chapitre C

Etude cinétique

C.1. Oxydation isotherme et cyclique à 800°C.

L'étude cinétique a été effectuée à 800°C, 900°C et à 1000°C sur les échantillons de d'acier AISI 304 bruts et AISI 304 recouverts d'un dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium. Les courbes de prise de masse (rapportée à la surface de l'échantillon) en fonction du temps sont répertoriées sur les figures C-1, C-3 et C-5. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous air, sur une durée de **90 heures**. L'adhérence des couches d'oxyde a été testée en condition de cyclage thermique, la variation de la masse rapportée à la surface de chaque échantillon est tracée en fonction du nombre de cycles (figures C-2, C-4, et C-6).

C.1.1. Oxydation isotherme à 800°C.

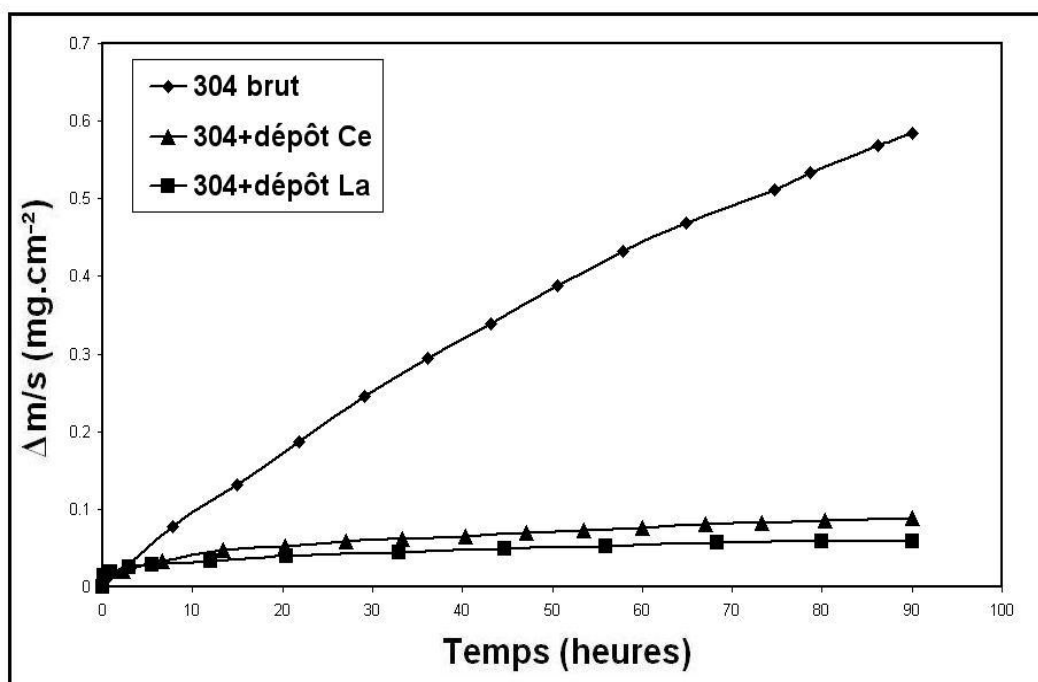


Figure C-1. Courbes de prise de masse de l'acier AISI 304 brut, AISI 304 revêtu de lanthane ou de cérium sous air à 800°C.

L'analyse des courbes cinétiques montre un régime parabolique durant toute la durée du test d'oxydation. Les transformées linéaires ($\Delta m/S = f(\sqrt{t})$), présentées en Annexe H, permettent d'établir les constantes paraboliques.

Les constantes paraboliques d'oxydation k_p et les gains de masse $\Delta m/S$ obtenus à 800°C après 90 heures d'oxydation sont les suivants (*Tableau C-I*) :

800°C	k_p	$\Delta m/S$ (90h)
AISI 304 Brut	$2,4.10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$	0,58 mg.cm^{-2}
304+dépôt sol-gel La	$5,5.10^{-15} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$	0,06 mg.cm^{-2}
304+dépôt sol-gel Ce	$1,6.10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$	0,09 mg.cm^{-2}

Tableau C-I. Constantes paraboliques d'oxydation et gains de masse obtenus à 800°C, sous air, après 90 heures d'oxydation.

Nous constatons que les échantillons recouverts d'un dépôt sol-gel ont des vitesses d'oxydation et des **gains de masse beaucoup plus faibles** que pour l'acier brut.

C.1.2. Le cyclage thermique à 800°C.

L'adhérence des couches d'oxyde a été testée en conditions de cyclage thermique (figure C-2). Les résultats obtenus pour l'acier avec un dépôt sol-gel de **cérium** montrent l'initiation du processus d'écaillage après 4 cycles, avec des **pertes** de masse très importantes qui atteignent $67,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ après 60 cycles. Par contre les courbes de variation de masse de l'échantillon brut et de celui recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane présentent des comportements similaires. Les périodes de latence sont de 30 cycles pour l'échantillon avec le dépôt de lanthane et de 34 cycles pour l'échantillon AISI 304 brut. Ces périodes sont suivies par des pertes lentes et continues.

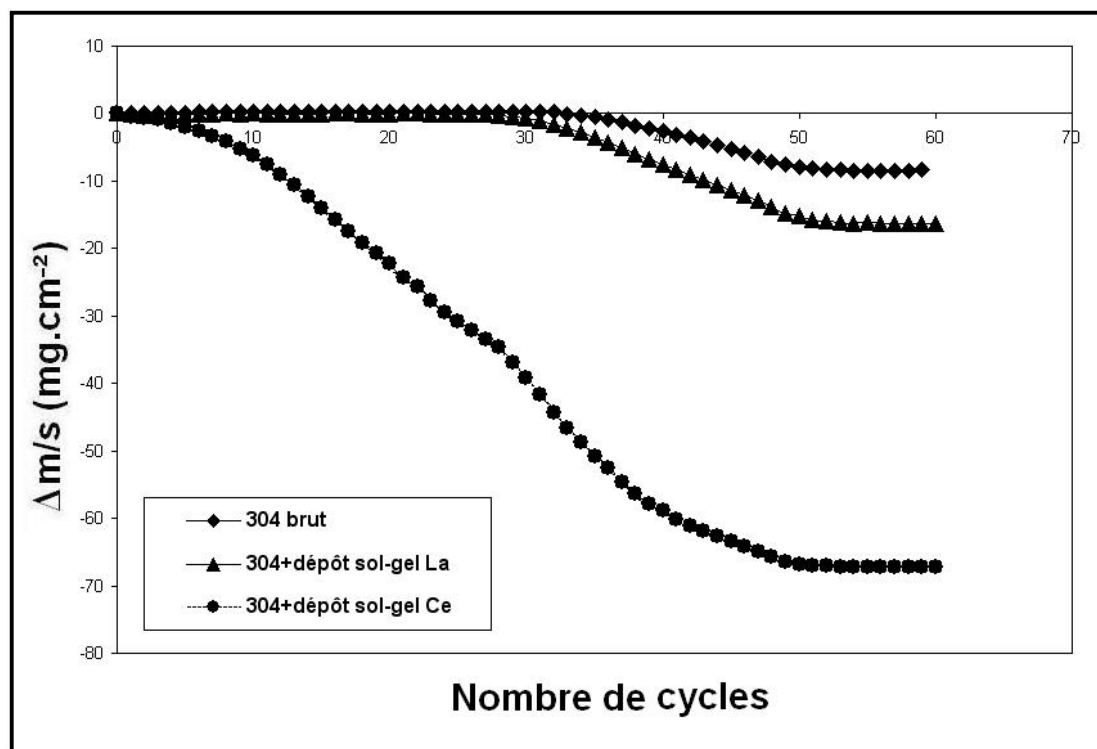


Figure C-2. Courbes de perte de masse de l'acier AISI 304 brut comparé avec les courbes obtenues sur les échantillons recouverts du dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium au cours de l'oxydation cyclique à 800°C.

C.2. Oxydation isotherme et cyclique à 900°C.

C.2.1. Oxydation isotherme à 900°C.

Les courbes cinétiques relatives à la prise de masse en fonction du temps sont répertoriées sur la figure C-3. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une durée de 90 heures, à 900°C.

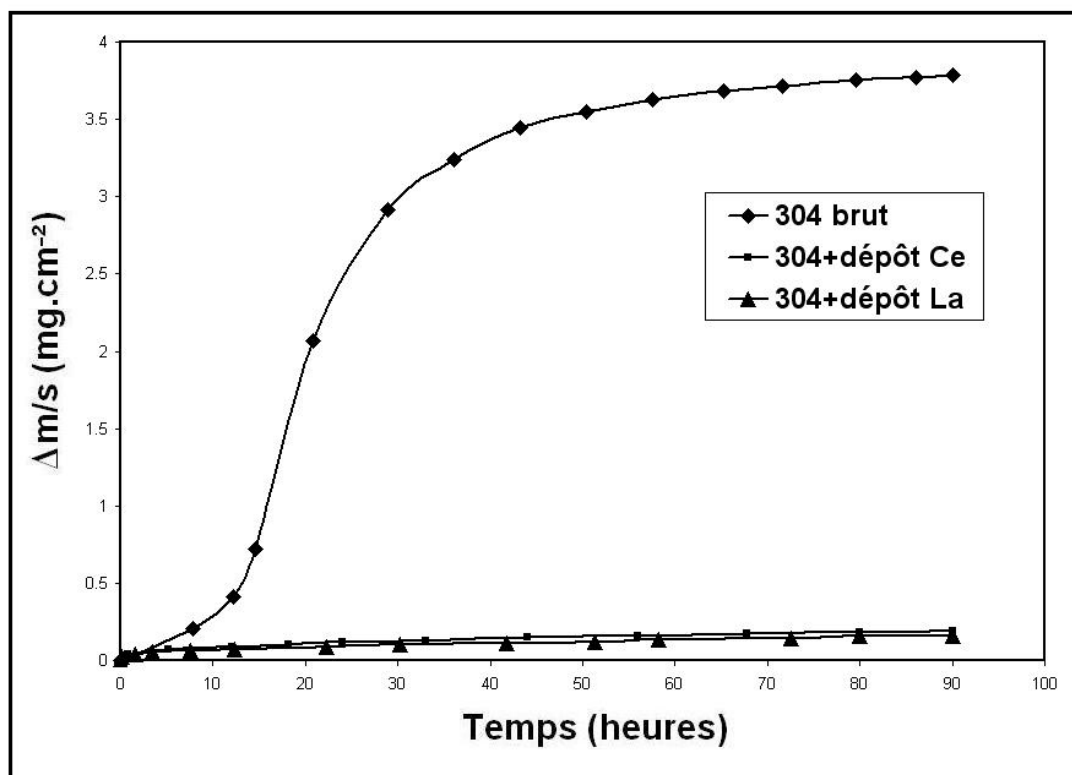


Figure C-3. Courbes de prise de masse de l'acier AISI 304 brut, 304 revêtu du lanthane et du 304 revêtu de cérium sous air à 900°C.

La courbe de prise de masse de l'acier AISI 304 brut à 900°C présente une allure « sigmoïde ». En effet, la courbe de prise de masse suit initialement un régime parabolique est adopté pendant les 10 premières heures d'oxydation. Une accélération progressive de la vitesse d'oxydation se manifeste alors selon une loi de type linéaire entre 10 et 40 heures d'oxydation « breakaway ». Ce phénomène s'atténue après 40 heures d'oxydation isotherme pour retrouver un régime parabolique. Par contre, l'analyse des courbes cinétiques de l'acier AISI 304 revêtu du lanthane et de l'acier AISI 304 revêtu du cérium montrent un régime cinétique parabolique pendant toute la durée d'oxydation. Les transformées linéaires ($\Delta m/S = f(\sqrt{t})$), présentées en Annexe H, ont permis de calculer les constantes paraboliques.

Les constantes d'oxydation paraboliques k_p et les gains de masse $\Delta m/S$ obtenus à 900°C après 90 heures d'oxydation sont présentées dans le tableau (*Tableau C-II*). Les vitesses d'oxydation sont beaucoup plus faibles dans le cas des échantillons revêtus.

900°C	k_p	$\Delta m/S$ (90h)
AISI 304 Brut (k_p avant 12h)	$1,6.10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$	3,78 mg.cm^{-2}
304+dépôt sol-gel La	$4,9.10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$	0,16 mg.cm^{-2}
304+dépôt sol-gel Ce	$8,0.10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$	0,19 mg.cm^{-2}

Tableau C-II. Constantes paraboliques d'oxydation et gains de masse obtenus à 900°C sous air après 90 heures d'oxydation.

I.2.2. Cyclage thermique à 900°C.

L'adhérence des couches d'oxyde formées sur les échantillons a été testée en condition de cyclage thermique (figure C-4.).

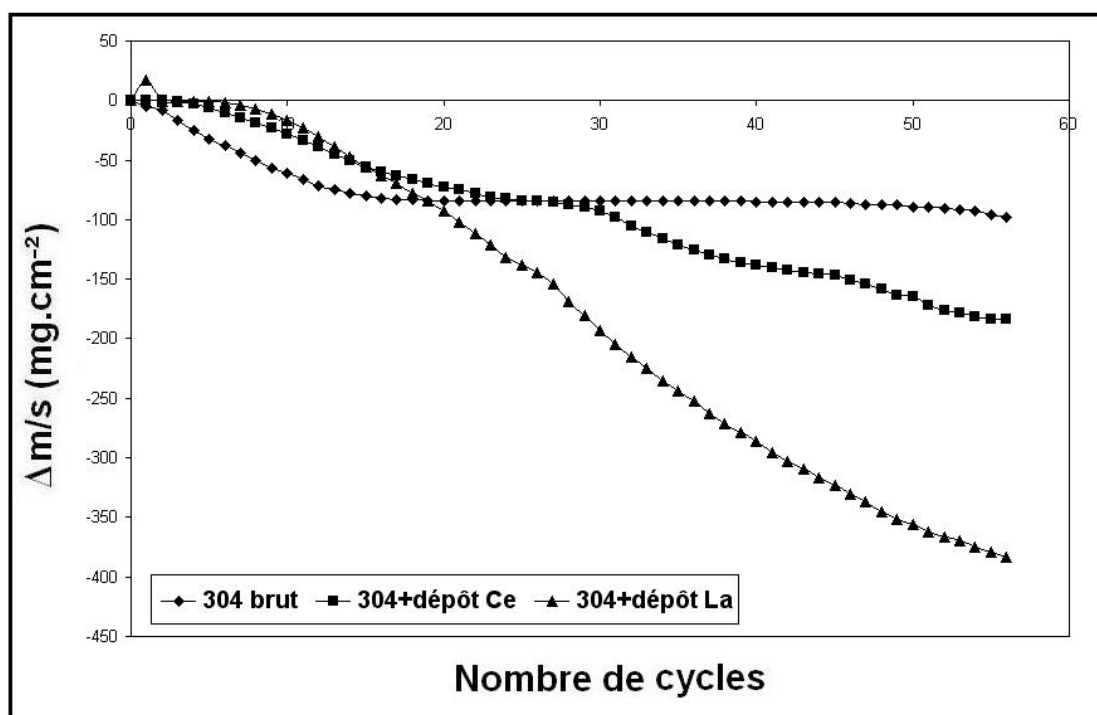


Figure C-4. Courbes de perte de masse de l'acier AISI 304 brut comparé avec les courbes obtenues sur les échantillons recouverts du dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium au cours de l'oxydation cyclique à 900°C.

Les résultats obtenus pour l'acier avec un dépôt sol-gel de lanthane montrent un processus d'écaillage après 5 cycles, avec des pertes de masse très importantes qui atteignent 400 mg.cm^{-2} après 60 cycles. Par contre les courbes de perte de masse de l'échantillon brut et celui avec le dépôt sol-gel de cérium présentent des comportements légèrement meilleurs, avec des périodes de latence courtes mais avec des pertes plus faibles de 100 à 150 mg.cm^{-2} .

A 900°C, le meilleur comportement est observé dans le cas des échantillons bruts (peu de pertes entre 15 et 60 cycles).

C.3. Oxydation isotherme et cyclique à 1000°C.

C.3.1. Oxydation isotherme à 1000°C.

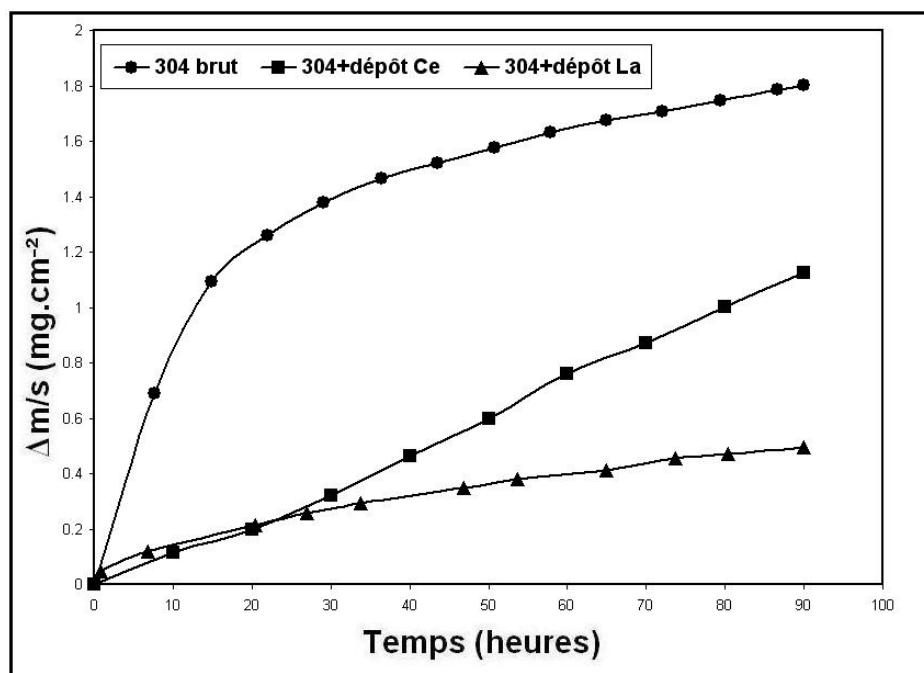


Figure C-5. Courbes de prise de masse de l'acier AISI 304 brut, de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane et de l'acier AISI 304 revêtu de cérium sous air, à 1000°C.

Nous constatons que l'échantillon brut présente une prise de masse supérieure à celle des échantillons recouverts d'un dépôt sol-gel. Par ailleurs, au début du test d'oxydation la prise de masse de l'échantillon avec un dépôt sol-gel lanthane est légèrement supérieure à celle de l'échantillon avec un dépôt de cérium. Par contre, après 20 heures d'oxydation, l'acier recouvert d'un dépôt de cérium montre une prise de masse plus importante que l'acier recouvert d'un dépôt de lanthane. Le courbe de prise de masse présente alors une allure linéaire.

Les constantes paraboliques d'oxydation k_p et les gains de masse $\Delta m/S$ obtenus à 1000°C, après 90 heures d'oxydation, sont résumés dans le tableau C-III :

1000°C	k_p	$\Delta m/S$ (90h)
AISI 304 Brut	$2,8 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	1,80 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
304+dépôt sol-gel La	$7,0 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,50 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
304+dépôt sol-gel Ce	$k_\ell = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1,12 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

Tableau C-III. Constantes paraboliques d'oxydation et gains de masse obtenus à 1000°C sous air après 90 heures d'oxydation.

C.3.2. Le cyclage thermique à 1000°C.

L'adhérence des couches d'oxyde a été testée en condition de cyclage thermique (figure C-6). Sur l'acier brut une perte de masse importante est observée dès le premier cycle. Avec les dépôts sol-gel de lanthane ou de cérium, une période d'environ 3 cycles sans écaillage est observée. Par contre l'importance des pertes de masse est identique par la suite. Le palier final, qui enregistre une perte de $480 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, correspond au fait que le **métal** a été **totalemtent consommé** et que l'oxyde qui reste **ne subit plus de décollements**. N'ayant plus de métal, il n'y a plus les effets d'une différence de coefficient de dilatation entre la couche et le métal. L'oxyde reste alors inchangé dans le creuset.

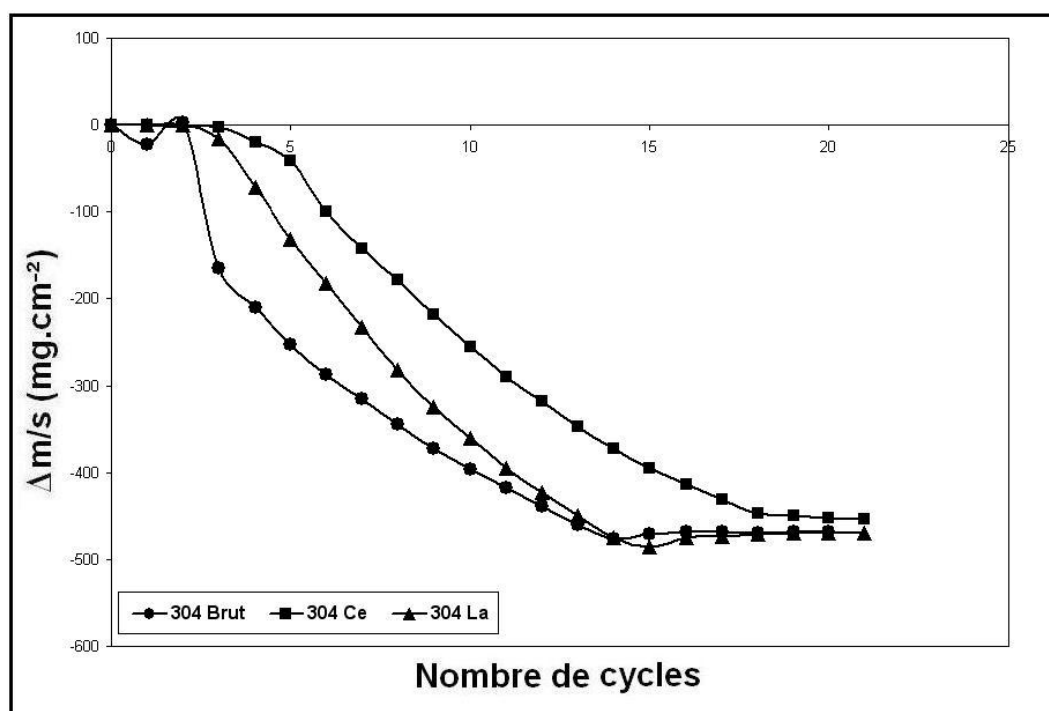


Figure C-6. Courbes de perte de masse de l'acier AISI 304 brut comparé avec les courbes obtenues sur les échantillons recouverts du dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium au cours de l'oxydation cyclique à 1000°C.

CHAPITRE D

Analyses structurales par diffraction des rayons X

D.1. Oxydation isotherme à 800°C

D.1.1. Matériau brut

a- Etude par DRX *in situ* à 800°C

L'étude *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 60 heures d'oxydation de l'acier 304 brut à 800°C est donnée sur la figure D-1. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la germination initiale de la chromine Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) et après 4 h d'oxydation, nous constatons la formation d'une structure spinelle $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (JCPDS 33-0892). Au-delà d'une durée d'environ 40 h d'oxydation, un changement dans la composition structurale de la couche se manifeste par l'apparition d'oxydes contenant du fer tel que l'hématite Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664) et un oxyde mixte le chromite de fer FeCr_2O_4 (JCPDS 34-0140). Après une durée de 45 h d'oxydation les pics relatifs à la chromine et au substrat métallique ne sont plus détectés car ils sont recouverts en grande partie par des nodules d'hématite et de chromite de fer. Bien que cette phase se trouve généralement à l'interface oxyde/gaz, les pics de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ ne sont plus visibles en DRX *in situ* car la proportion de cet oxyde à la surface devient trop faible par rapport aux autres oxydes.

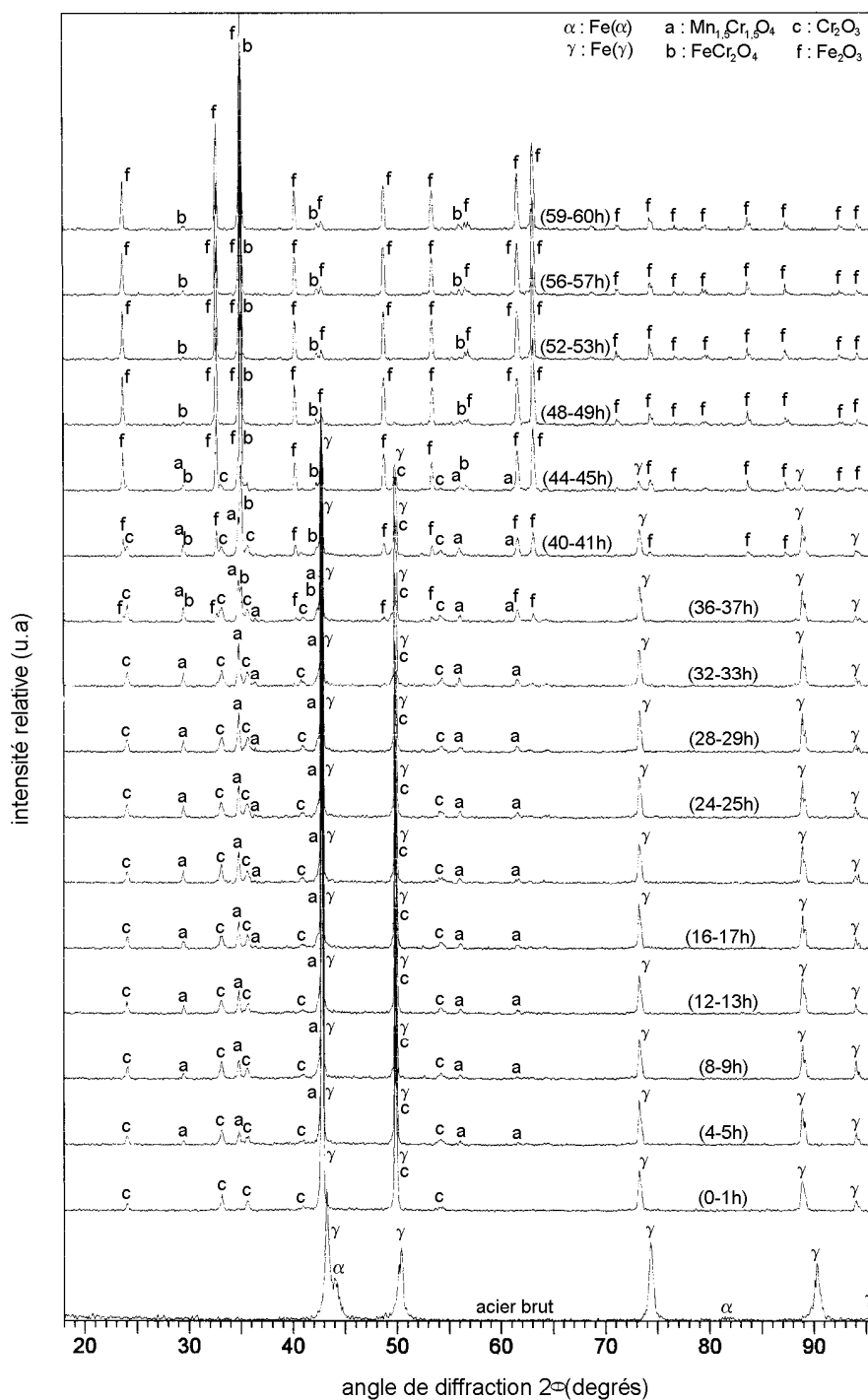


Figure D-1. Analyse DRX *in situ* lors de l'oxydation à 800°C, sous air, de l'acier AISI 304 brut.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement de l'échantillon brut oxydé *in situ* pendant 60h, l'analyse par diffraction des rayons X (figure D-2) révèle un changement dans la composition structurale de la couche. En effet, en dessous de 400°C, les pics

de diffraction relatifs aux oxydes contenant du fer disparaissent au profit de la réapparition des pics caractéristique de $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et de la phase austénitique du substrat métallique. La chromine ne redevient pas détectable au cours du refroidissement. La chromine qui était présente initialement, a été transformée en chromite de fer au cours de l'oxydation. Pour expliquer la réapparition des pics caractéristique de $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ nous pouvons envisager qu'une partie des nodules superficiels de Fe_2O_3 et de $FeCr_2O_4$ se décollent au refroidissement. Ceci permet d'analyser à nouveau le chromite de manganèse qui présente alors une proportion suffisante à la surface de l'échantillon.

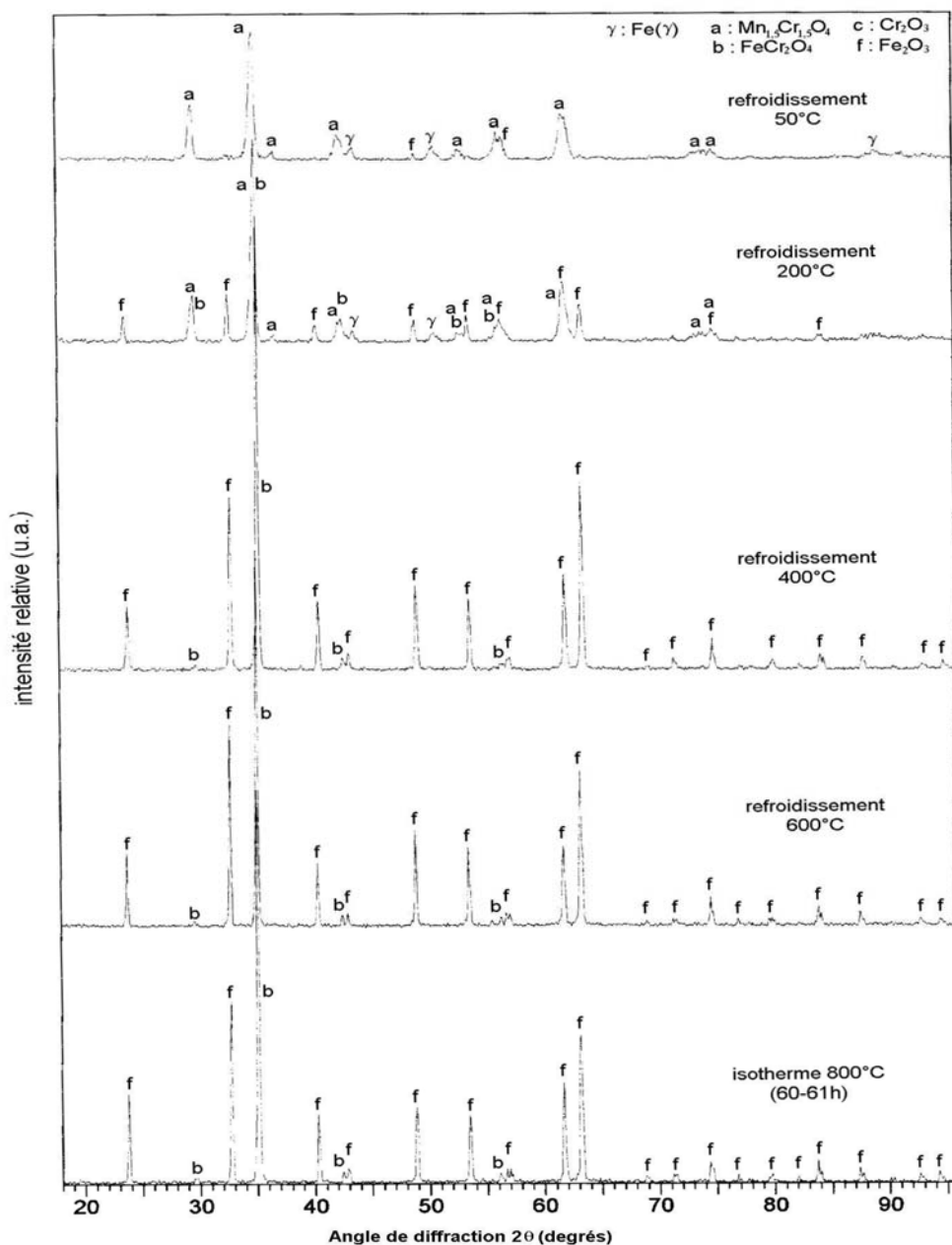


Figure D-2 : Analyses par DRX au cours du refroidissement de l'acier AISI 304 brut préalablement oxydé in situ pendant 60 h, à 800°C.

D.1.2. Matériau revêtu de lanthane

a- Etude par DRX *in situ* à 800°C

La figure D-3 représente les diffractogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane sous air, à 800°C. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la germination initiale de la chromine Cr_2O_3 ainsi que d'un oxyde contenant du lanthane, LaCrO_3 (JCPDS 33-0701). Après 7h d'oxydation nous constatons la formation d'une structure spinelle au manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Par la suite, aucun changement structural de la composition de la couche d'oxyde ne se manifeste au cours de l'oxydation. La couche de corrosion reste suffisamment fine pour observer les pics de la structure austénitique durant toute la durée du test d'oxydation.

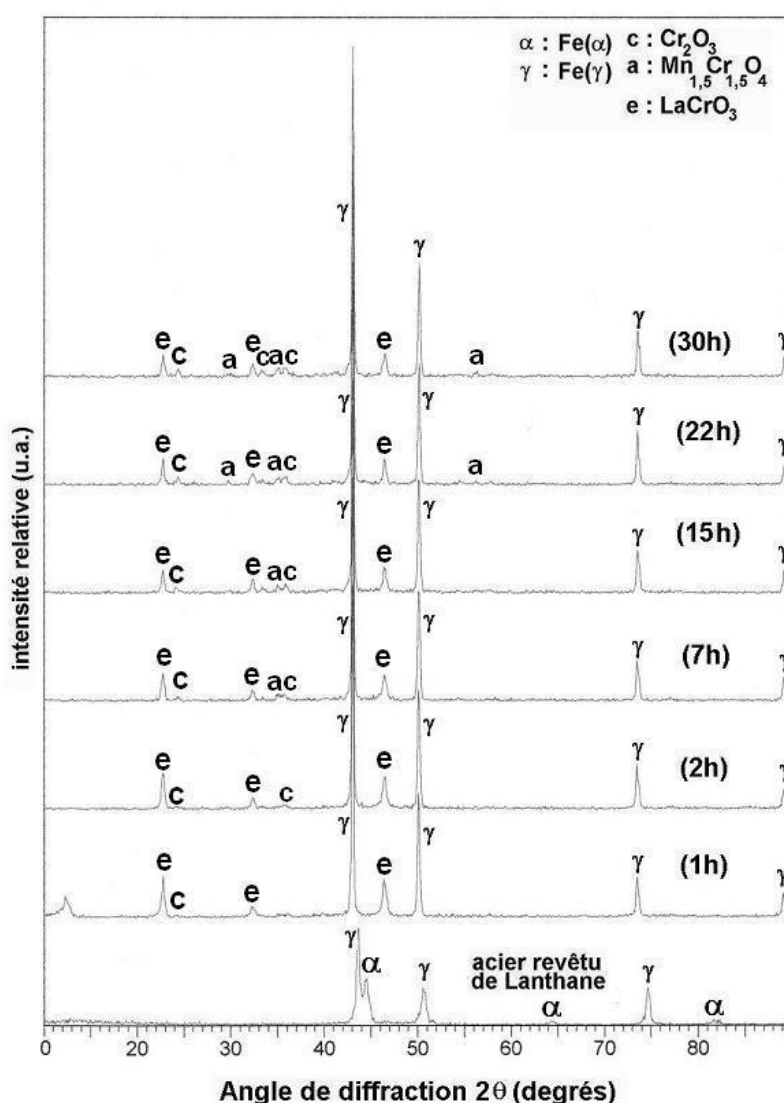


Figure D-3. Analyse par DRX *in situ* de l'oxydation à 800°C, sous air, de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement de l'échantillon oxydé pendant 30h, l'analyse par diffraction des rayons X (figure D-4) ne révèle aucun changement particulier de la composition structurale de la couche d'oxyde formée en température. A une température inférieure à 50°C on retrouve la phase martensitique.

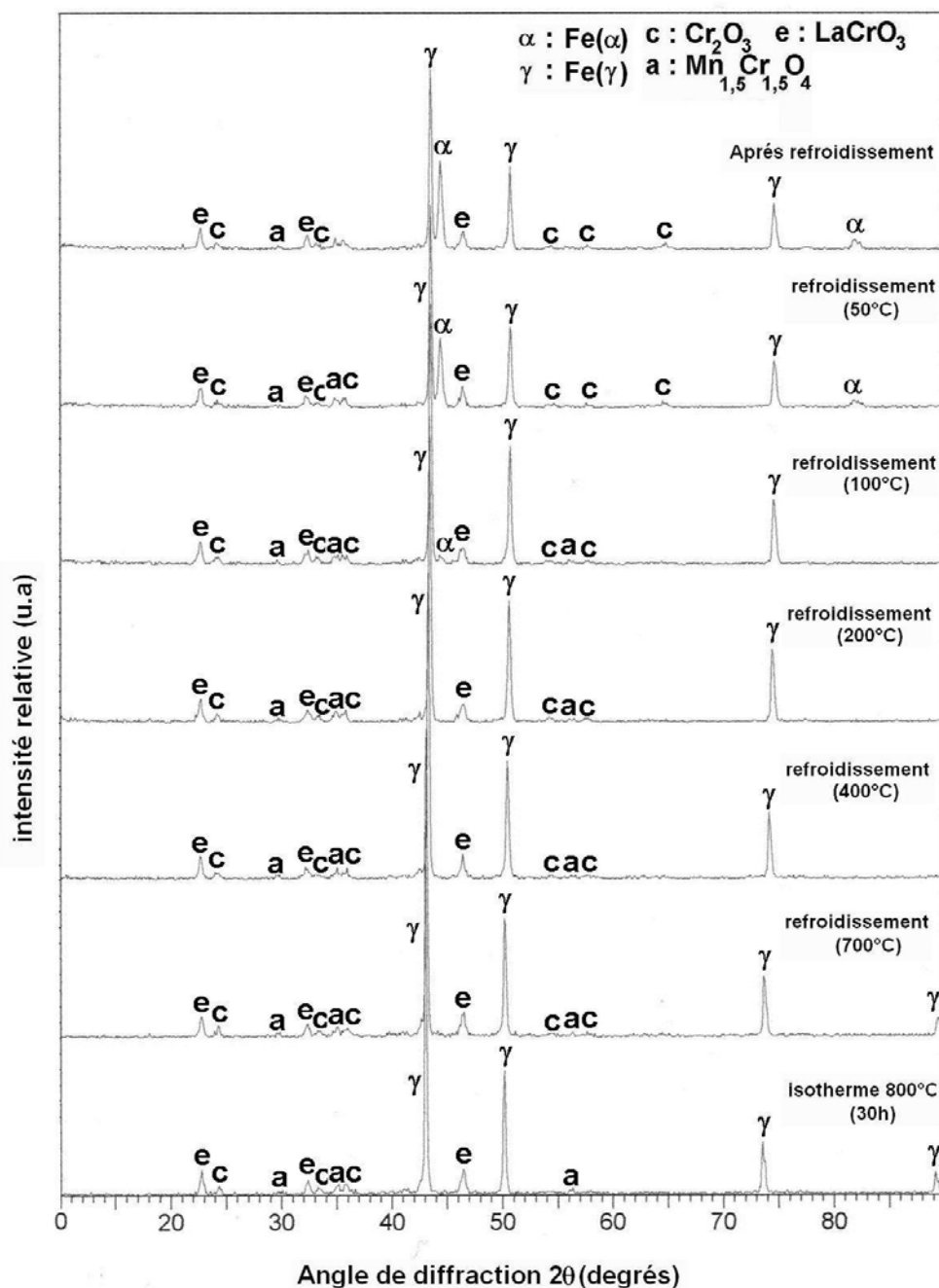


Figure D-4. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane, oxydé 30 h, à 800°C, sous air.

D.1.3. Matériau revêtu du cérium

a- Etude par DRX *in situ* à 800°C.

Au cours de l'oxydation, les analyses DRX *in situ* à 800°C de l'évolution des phases formées en température (figure D-5) révèlent la croissance de la chromine Cr_2O_3 associée à la formation de CeO_2 (JCPDS 34-0394). Après 2 heures d'oxydation nous assistons à l'apparition du spinelle au manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. L'oxyde de cérium reste analysable tout au long du test. Soit cet oxyde reste situé à l'interface oxyde/gaz, soit la couche d'oxyde n'est pas suffisamment épaisse pour le masquer s'il est situé à l'interface interne.

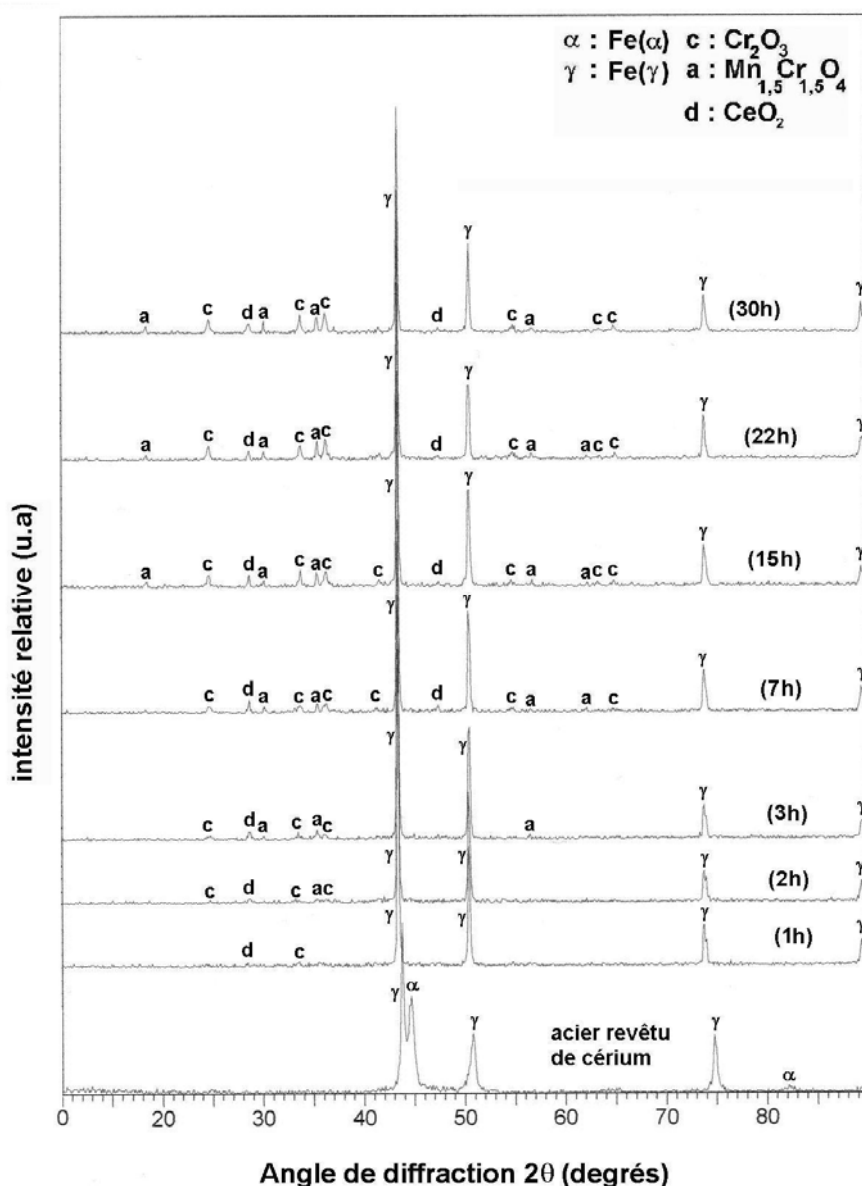


Figure D-5. Analyse DRX *in situ* de l'oxydation à 800°C de l'acier AISI 304 revêtu de cérium.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement de l'échantillon revêtu du cérium (figure D-6), les diffractogrammes ne présentent aucun changement structural de la composition de la couche d'oxyde formée en température. Par contre, à une température inférieure à 500°C, l'intensité de la phase alpha devient importante jusqu'à la température ambiante. La couche d'oxyde ne semble pas subir de transitions de phases ni de décollements au cours du refroidissement en DRX *in situ*.

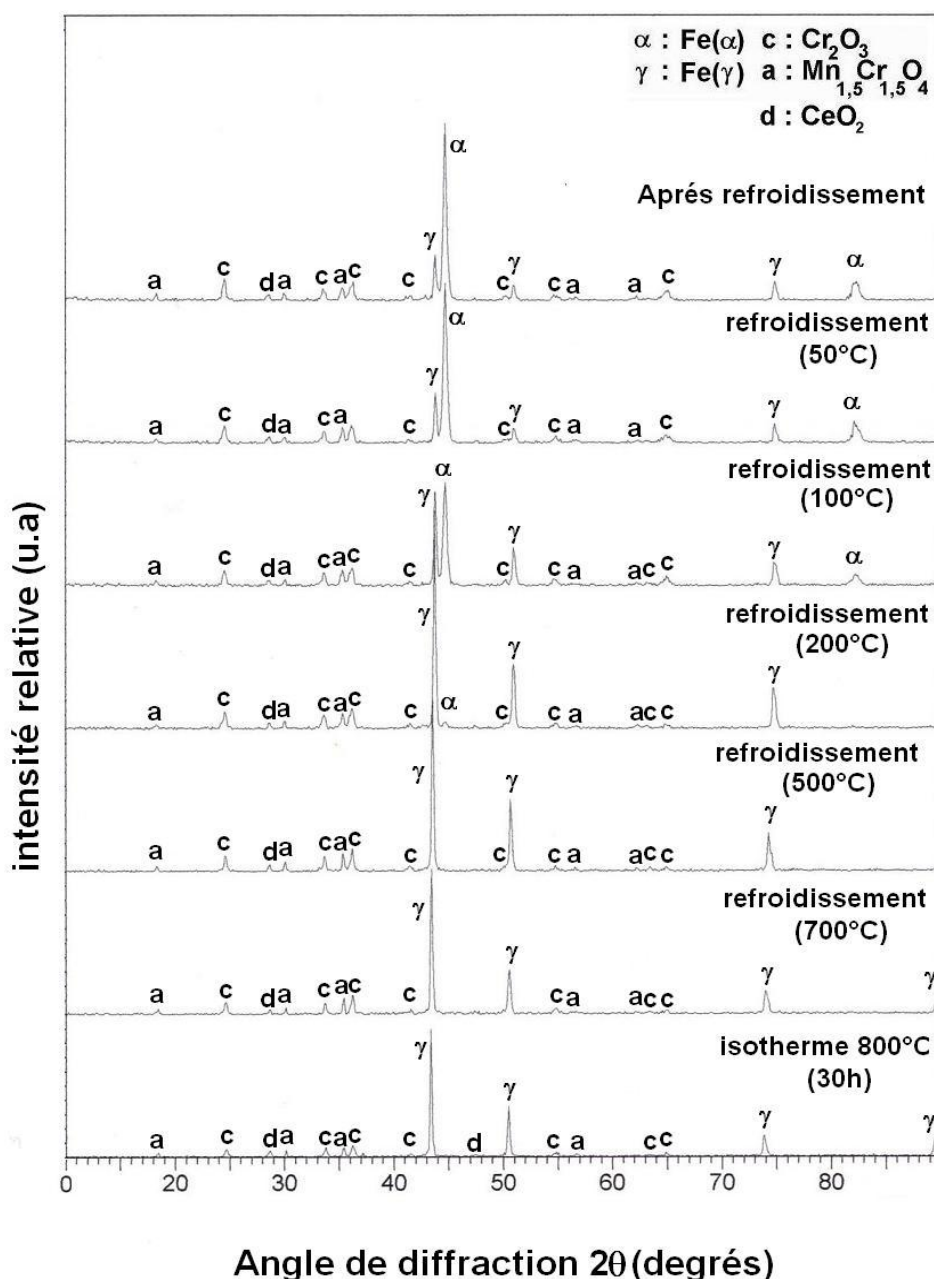


Figure D-6. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier AISI 304 revêtu de cérium, oxydé 30 h, à 800°C, sous air.

D.2. Oxydation isotherme à 900°C

D.2.1. Matériau brut

a- Etude par DRX *in situ* à 900°C

L'étude *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 100 premières heures d'oxydation de l'acier brut à 900°C est donnée sur la figure D-7. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la germination de la chromine Cr_2O_3 associée à la formation d'une structure spinelle au manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ accompagnant la formation d'oxydes de fer tels que l'hématite Fe_2O_3 et un oxyde contenant du silicium $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ (JCPDS 22-1118). Les analyses réalisées montrent la disparition des pics de la chromine après 80 heures d'oxydation. Ceci peut s'expliquer par le fait que la proportion de la chromine dans la couche est devenue trop faible pour être analysable ou alors cet oxyde est masqué par une couche d'oxyde qui l'a recouverte. Les pics de la phase austénitique du substrat métallique disparaissent au bout de 18 heures d'oxydation isotherme, suggérant alors une épaisseur de la couche de corrosion importante.

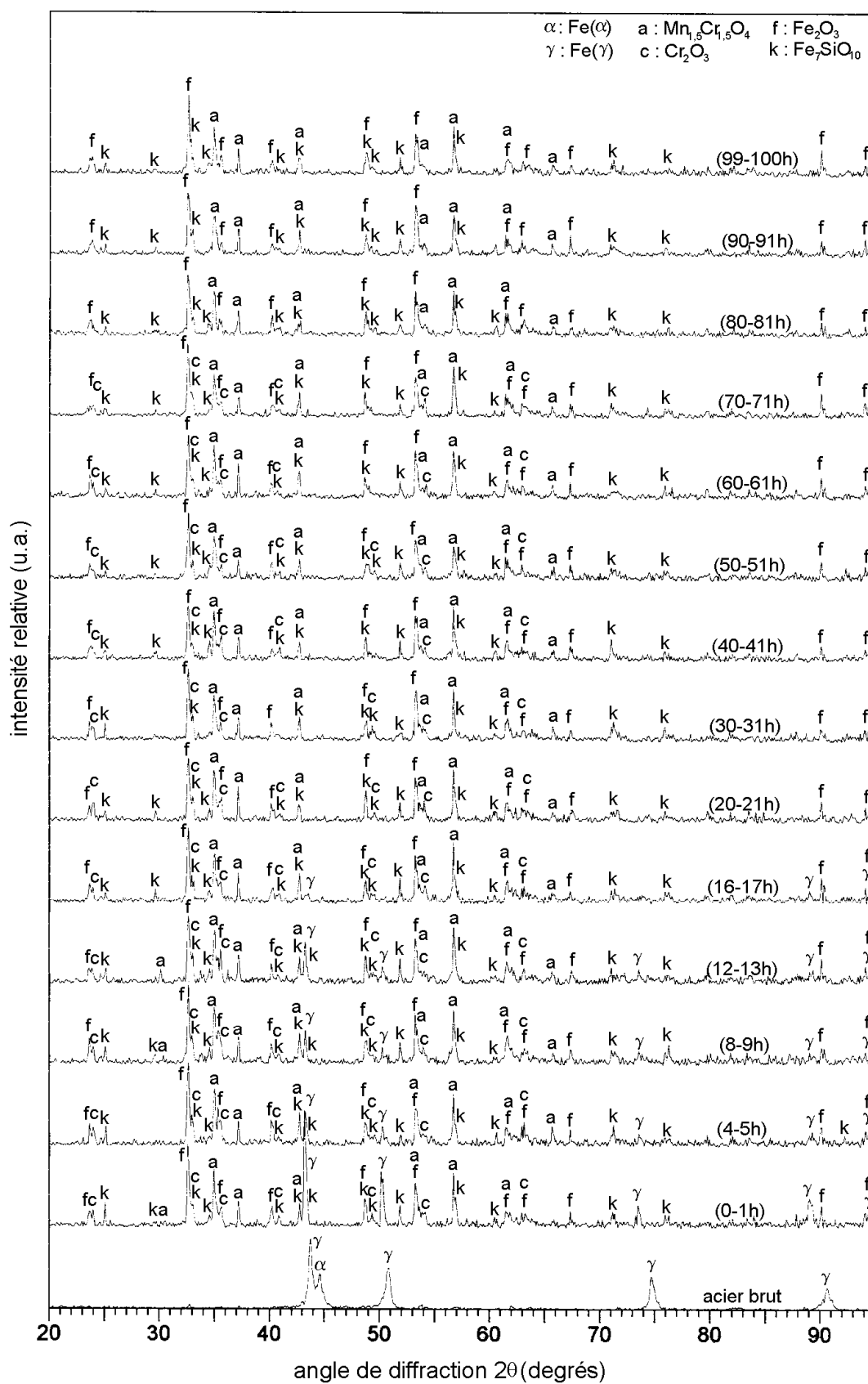


Figure D-7. Analyse DRX in situ de l'oxydation à 900°C de l'acier AISI 304 brut.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement.

Au cours du refroidissement de l'échantillon oxydé *in situ* pendant 100 h, l'analyse par diffraction des rayons X (figure D-8) révèle, la présence prédominante de l'oxyde de fer Fe_2O_3 , associée aux spinelles $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et FeCr_2O_4 en dessous de 600°C . L'oxyde $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ n'est **plus détecté** après retour à la température ambiante. Le fait que cet oxyde ne soit plus analysable en DRX peut venir, soit de sa transformation au cours du refroidissement, soit de son décollement et de la perte de la couche le contenant ce qui est peu probable car l'échantillon est disposé à plat sur le porte échantillon en DRX *in situ*. Il est aussi possible d'envisager la séparation de deux sous-couches. Dans ce dernier cas, la couche d'oxyde est composée d'une sous-couche externe qui tout **en restant sur la surface** de l'échantillon **masquerait une couche interne** contenant l'oxyde devenu indétectable en DRX à cause de l'espace créé entre les deux sous couches.

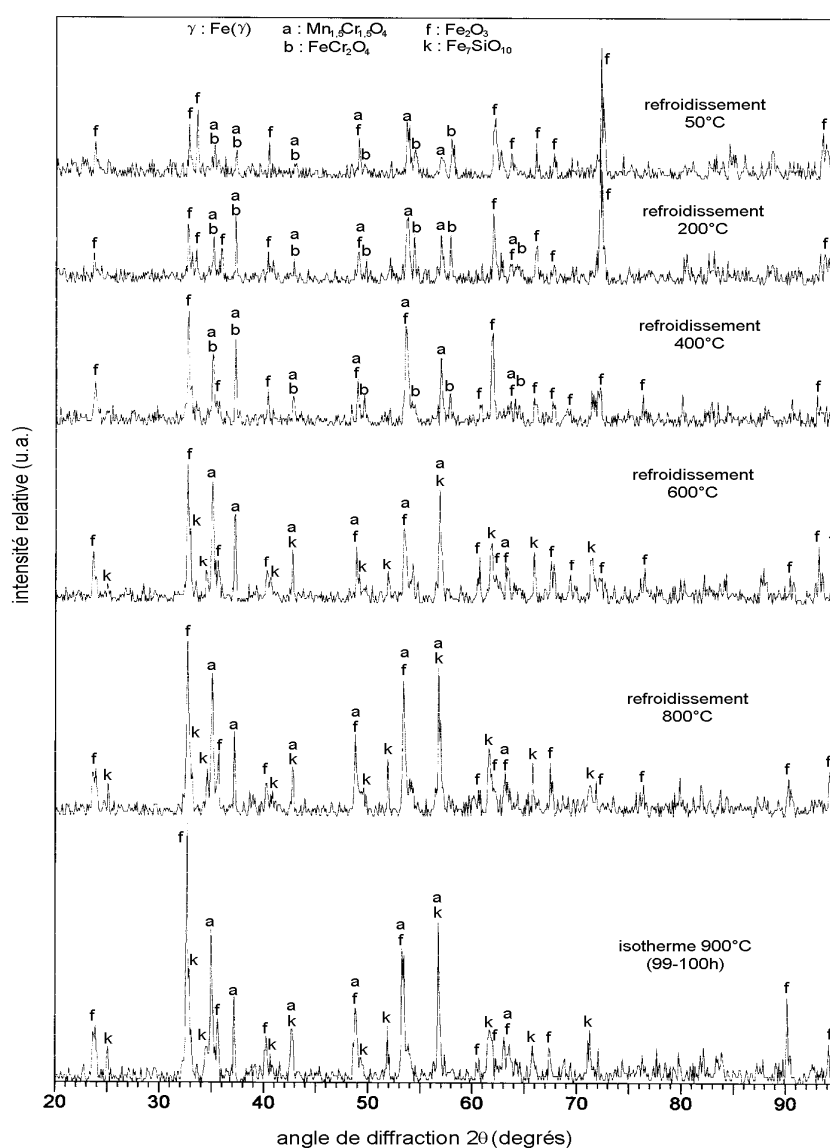


Figure D-8. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier AISI 304 brut, oxydé 100 h, à 900°C , sous air.

D.2.2. Matériau revêtu de lanthane

a- Etude par DRX *in situ* à 900°C

L'étude DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours de l'oxydation de l'acier revêtu de lanthane (figure D-9), révèle la germination initiale de la chromine accompagnée du spinelle au manganèse et du chromite du lanthane LaCrO_3 . L'intensité des pics de la chromine augmente au cours du temps. Nous constatons que l'évolution des pics concernant la chromine et le $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est identique au cours du temps. Aucun changement de la composition structurale n'a été observé et la phase austénitique est restée visible pendant toute la durée d'oxydation, ce qui indique que l'épaisseur de la couche reste faible.

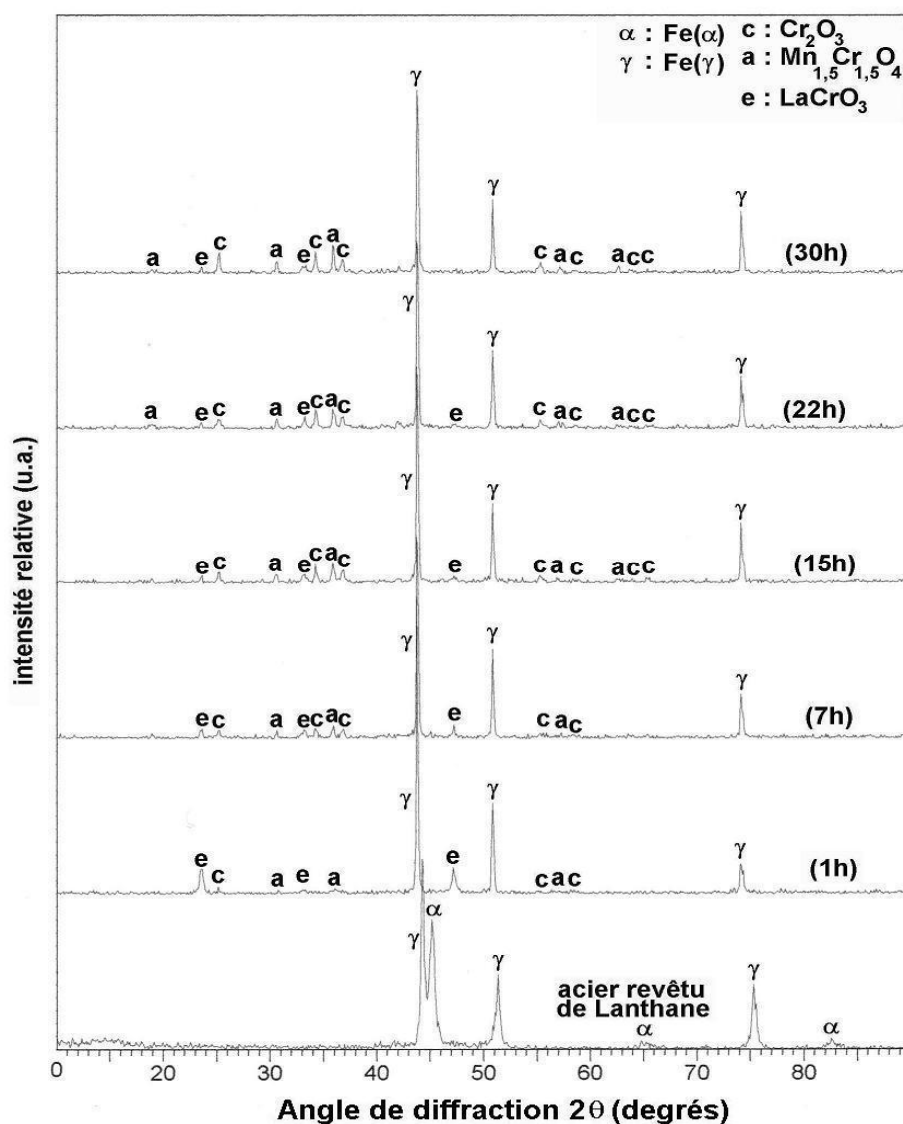


Figure D-9. Analyse DRX *in situ* lors de l'oxydation à 900°C de l'acier revêtu de lanthane.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement.

Au cours du refroidissement (figure D-10), aucun changement dans la composition structurale de la couche n'est constaté. A une température inférieure à 200°C, nous assistons à la réapparition de la phase martensitique. La couche d'oxyde est restée suffisamment fine et en contact avec l'acier pour ne pas masquer la phase austénitique.

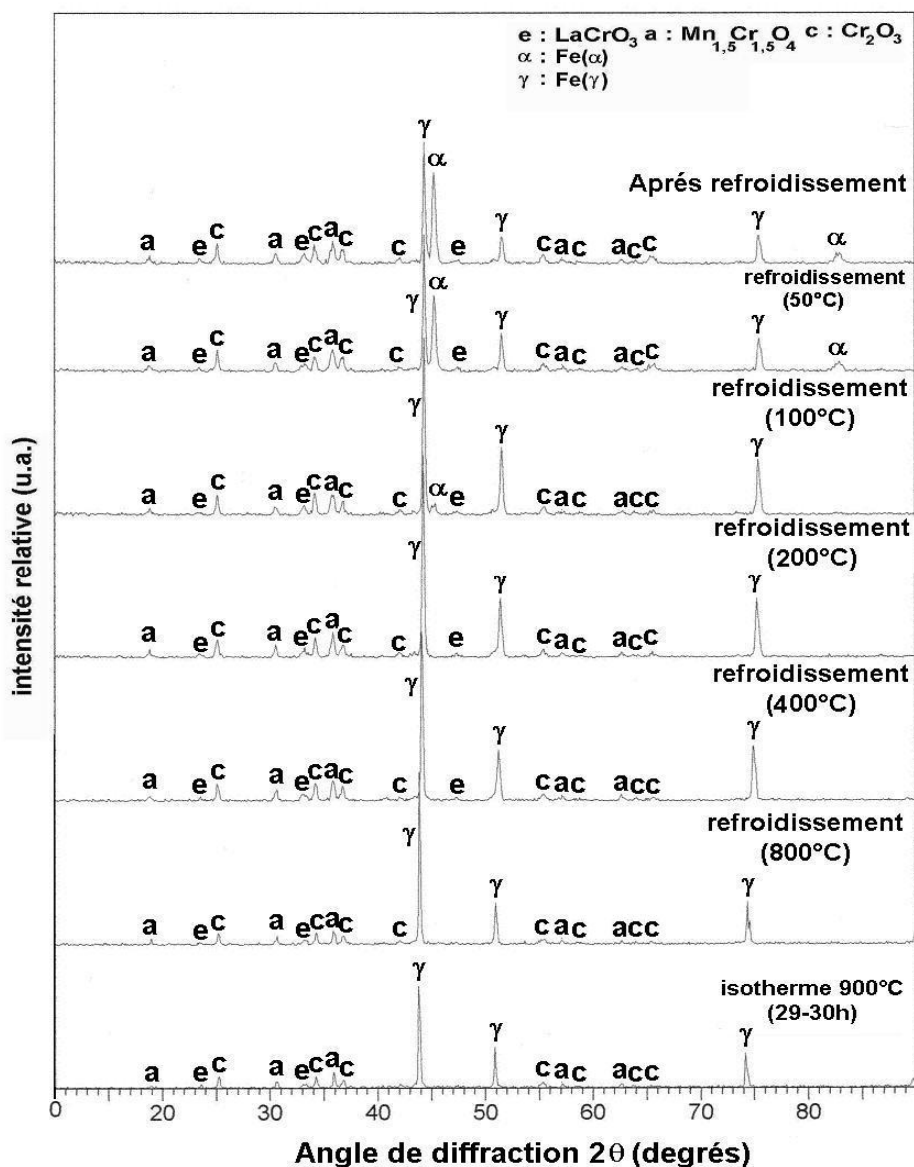


Figure D-10. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier revêtu de lanthane oxydé 30 h en DRX in situ à 900°C.

D.2.3. Matériau revêtu de cérium

a- Etude par DRX *in situ* à 900°C

L'analyse DRX *in situ* de l'échantillon revêtu de cérium, oxydé à 900°C (figure D-11), révèle la croissance de la chromine Cr_2O_3 associée à la formation du chromite de manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$, et nous notons la présence de **l'oxyde de cérium** dès la première heure d'oxydation. Cet oxyde reste visible durant toute la durée d'oxydation mais l'intensité des pics diminue avec le temps. **L'oxyde de cérium** reste probablement situé à l'interface oxyde/gaz et sa proportion dans la couche diminue avec le temps. Sinon, la couche d'oxyde reste suffisamment peu épaisse pour ne pas occulter l'oxyde CeO_2 dans le cas où il se trouverait à l'interface interne. En effet, la couche d'oxyde demeure suffisamment fine pour ne pas masquer le substrat métallique jusqu'au terme du test d'oxydation.

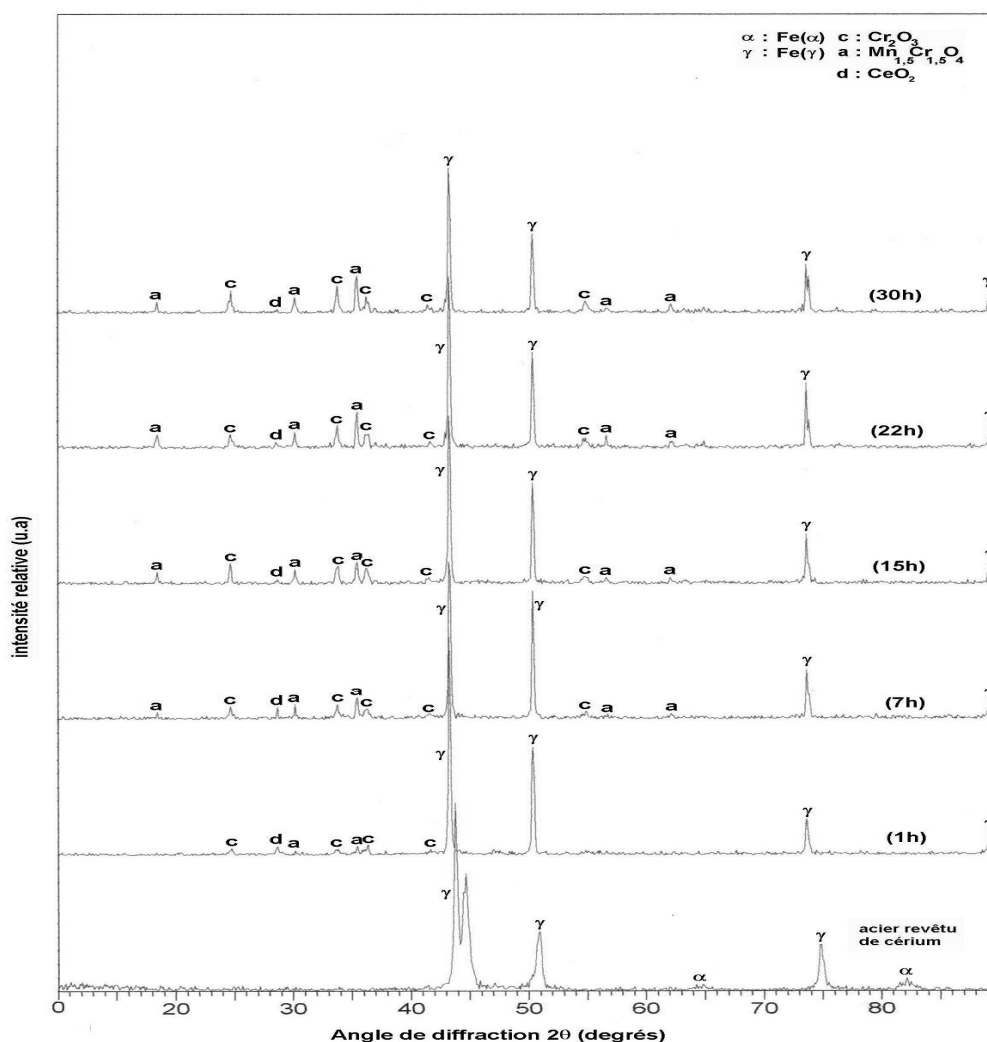


Figure D-11. Analyse par DRX *in situ* lors de l'oxydation à 900°C de l'acier AISI 304 revêtu de cérium.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement (figure D-12), l'analyse ne révèle aucun changement dans la composition structurale de la couche formée *in situ*. Les pics de diffraction de l'oxyde de cérium restent toujours visibles jusqu'au retour à la température ambiante. Il n'y a probablement pas de décollement majeur de la couche ni de transformations de phases lors du refroidissement.

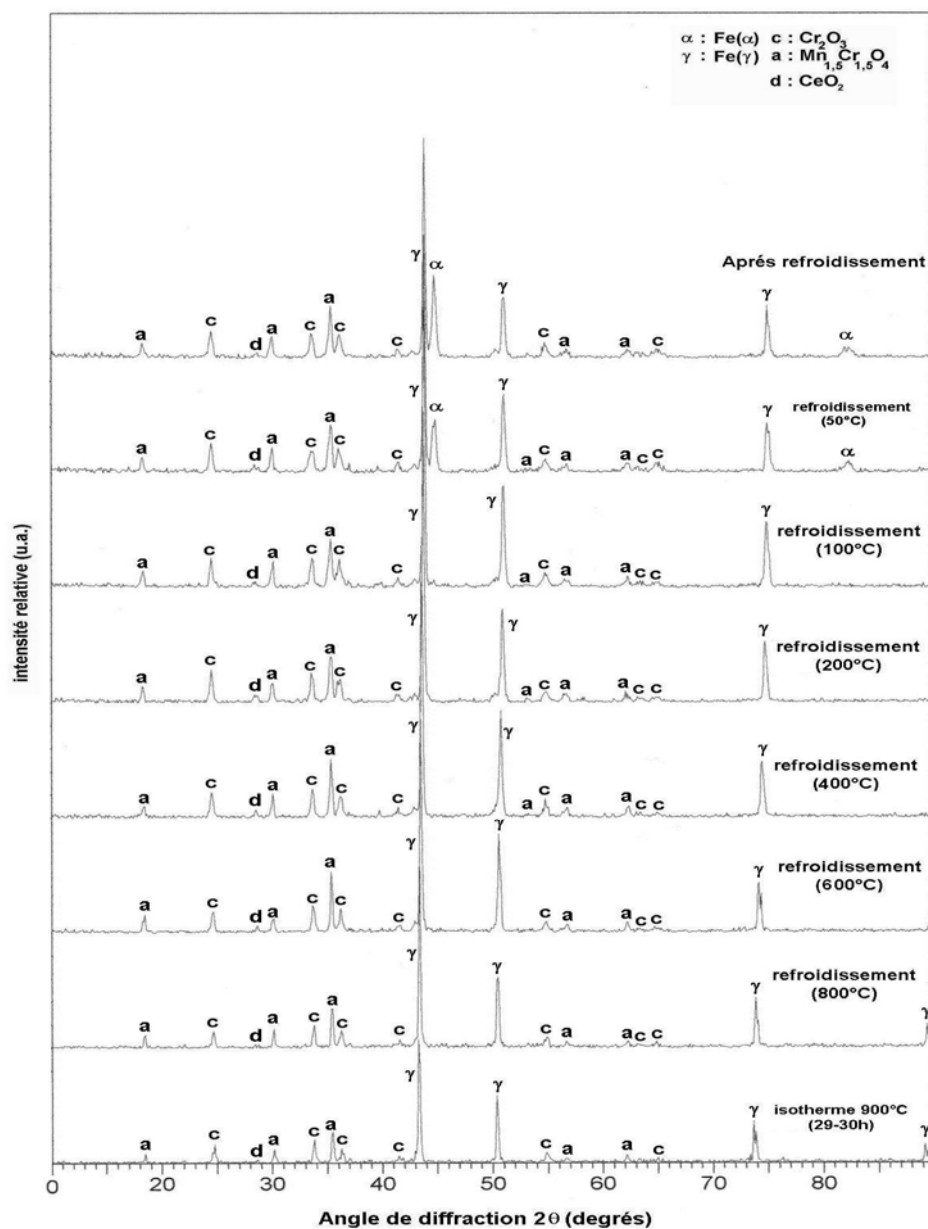


Figure D-12. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier revêtu de cérium, oxydé 30 h, à 900°C, sous air.

D.3. Oxydation isotherme à 1000°C

D.3.1. Matériau brut

a- Etude DRX in situ à 1000°C

L'étude DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 24 premières heures d'oxydation est donnée sur la figure D-13. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la germination **initiale** de la **chromine** associée à la formation d'une structure **spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$** . **Entre 10 et 14 heures** d'oxydation nous observons un **changement dans la composition structurale** de la couche qui se manifeste par l'apparition en surface d'oxydes contenant du fer tels que l'hématite Fe_2O_3 et l'oxyde mixte $FeCr_2O_4$. Au-delà d'une durée d'oxydation de l'ordre de 14 h, le substrat métallique n'est plus détectable. Pour expliquer ce phénomène nous pouvons envisager que la couche d'oxyde devienne suffisamment épaisse pour masquer le substrat métallique.

Entre 14 heures et 24 heures d'oxydation, les diffractogrammes ne montrent pas d'évolution notable. Ceci est probablement dû au fait que **l'on analyse toujours la même couche externe** qui n'est plus en contact avec le métal et dont la structure n'évolue plus en fonction du temps. Cette **couche externe masque** en fait **une sous-couche interne** toujours en cours de croissance selon le résultat cinétique (fig. C-5).

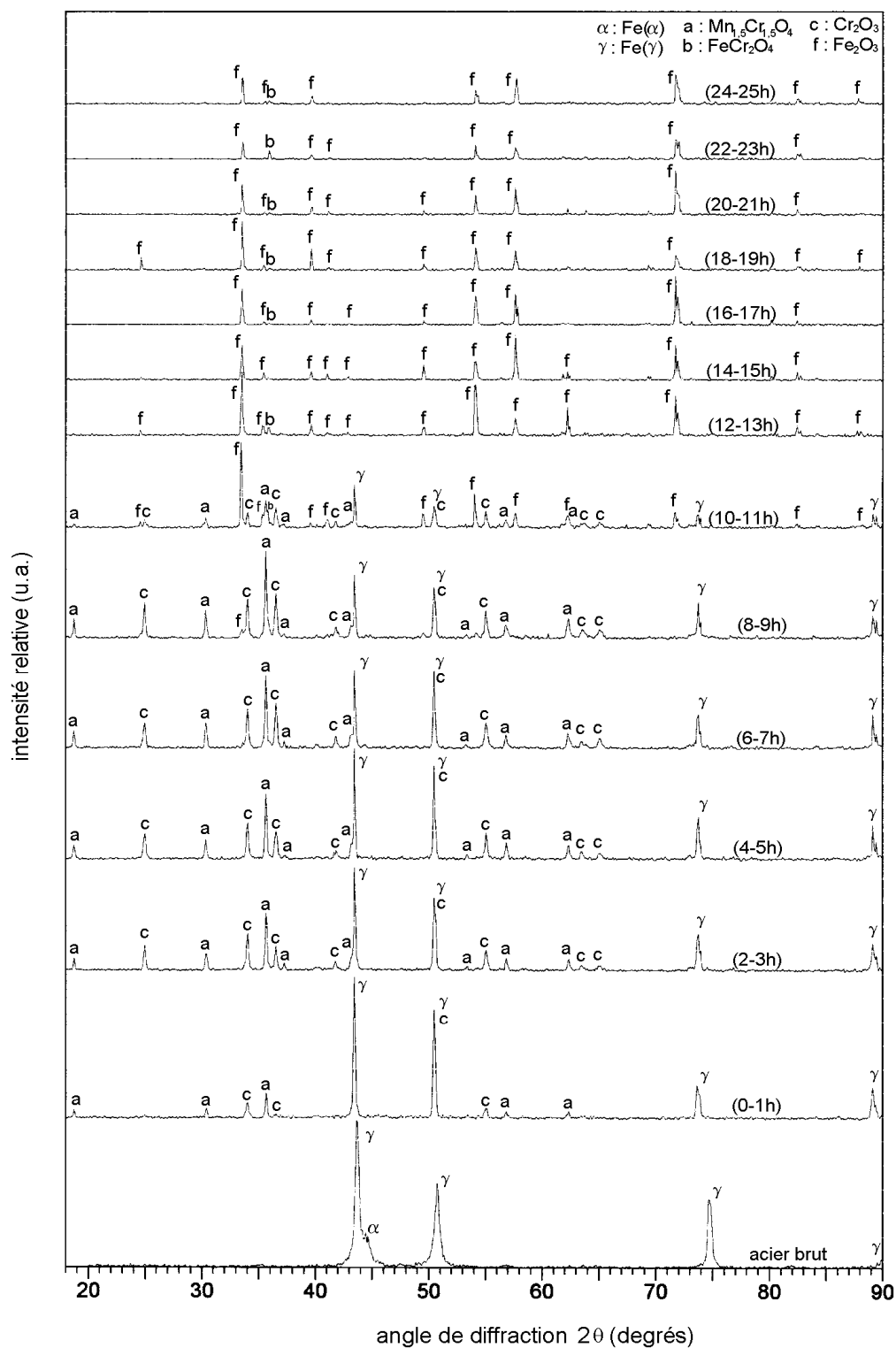


Figure D-13. Analyse par DRX in situ lors de l'oxydation à 1000°C de l'acier AISI 304 brut.

b - Analyse par DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement de l'échantillon oxydé *in situ* pendant 25 heures, l'analyse par diffraction des rayons X (figure D-14) ne révèle aucun changement structural de la couche d'oxyde formée en température.

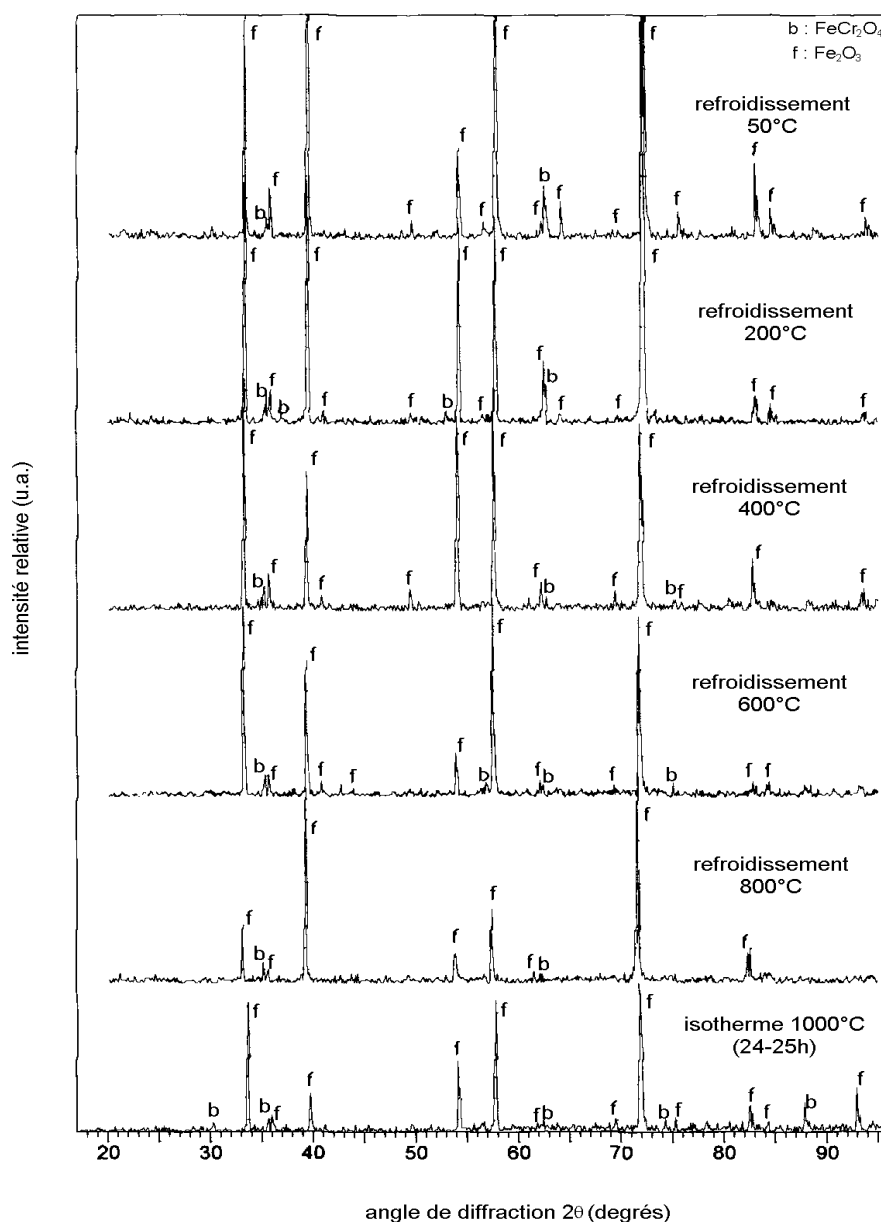


Figure D-14. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier brut oxydé 25 h, à 1000°C, sous air.

D.3.2. Matériau revêtu de **lanthane****a- Etude DRX *in situ* à 1000°C**

L'étude par DRX *in situ* de l'évolution temporelle des phases formées au cours de l'oxydation de l'échantillon revêtu du lanthane est donnée sur la figure D-15. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la germination initiale de la **chromine** associée à la formation d'une structure spinelle $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$, et d'un troisième oxyde, le chromite de lanthane LaCrO_3 . Au cours de l'oxydation nous avons un changement dans la composition cristalline de la couche qui se traduit par une diminution de l'intensité de certains pics comme ceux du chromite du lanthane, et l'augmentation d'autres pics comme ceux de la chromine et du spinelle au manganèse. Ceci peut laisser penser que LaCrO_3 est progressivement recouvert par les autres oxydes.

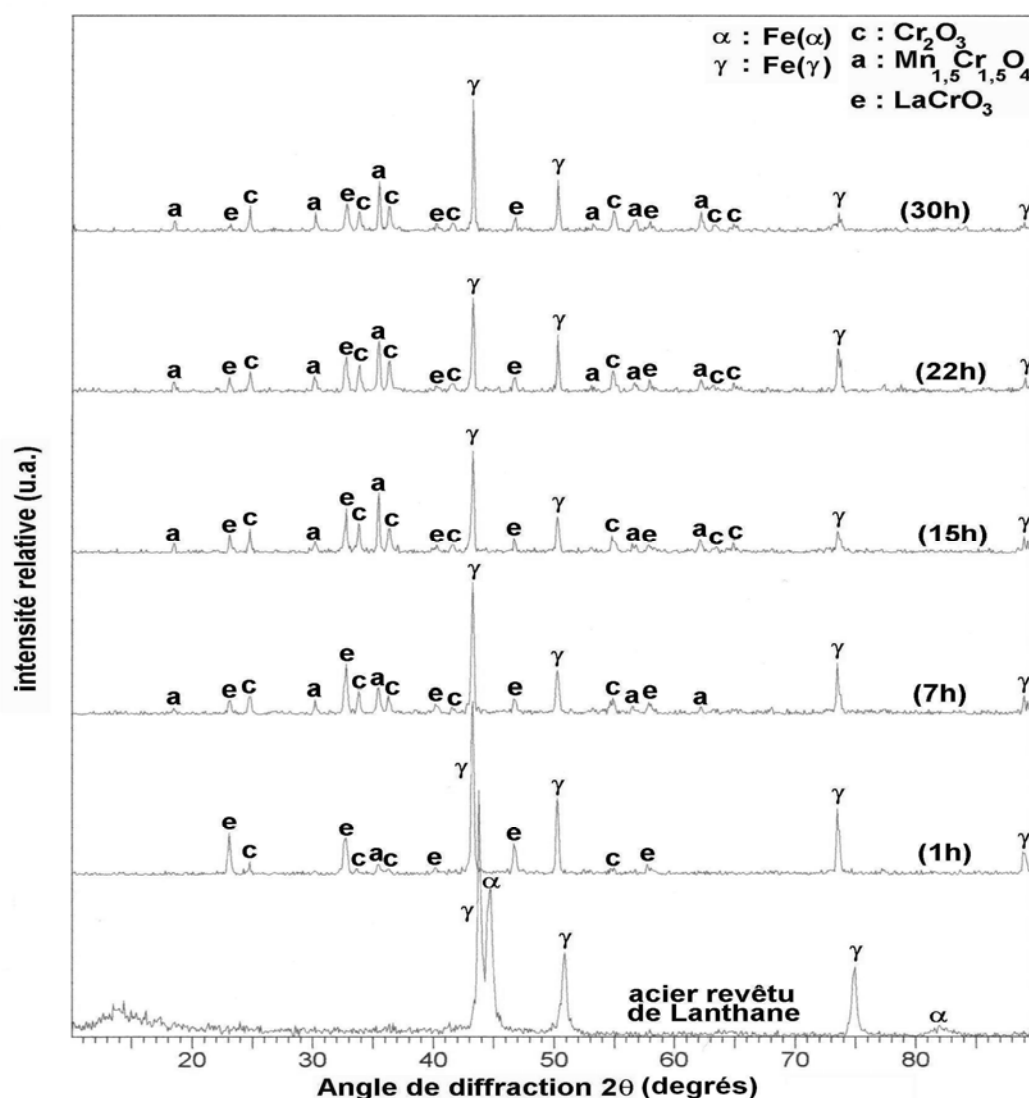


Figure D-15. Analyse par DRX *in situ* de l'oxydation à 1000°C de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane.

b- Analyse par DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement (figure D-16), aucun changement dans la composition de la couche n'est observé. La couche est formée de **chromine**, de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$, et de chromite de lanthane LaCrO_3 . Nous voyons seulement que l'intensité des pics de chromite de lanthane augmente au cours du refroidissement et que la phase alpha semble plus importante par rapport à la phase austénitique au-dessous de 100°C.

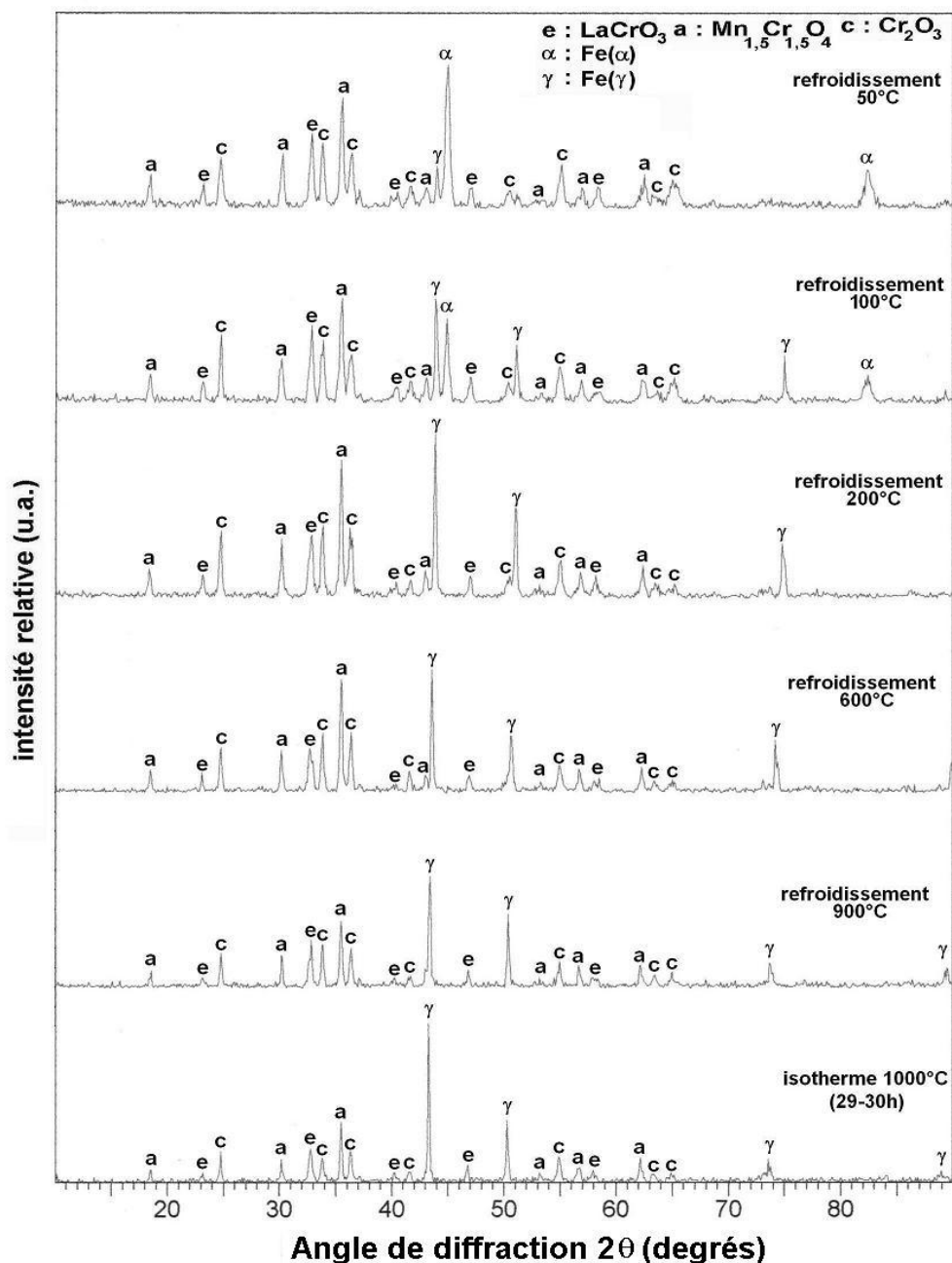


Figure D-16. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane oxydé 30 h, à 1000°C, sous air.

D.3.3. matériau revêtu de **cérium**a- Etude DRX *in situ* à 1000°C.

L'étude par DRX *in situ* de l'évolution des phases formées en température est donnée sur la figure D-17. Les diffractogrammes permettent de mettre en évidence la germination initiale de la **chromine** et du **spinelle au manganèse**. Les pics de l'**oxyde de cérium** sont très intenses et restent visibles durant toute la durée d'oxydation. Nous observons que le **spinelle au manganèse** est présent dans la couche **en quantité supérieure** à la chromine étant donné l'intensité des pics caractéristiques de ces oxydes après 30 heures d'oxydation.

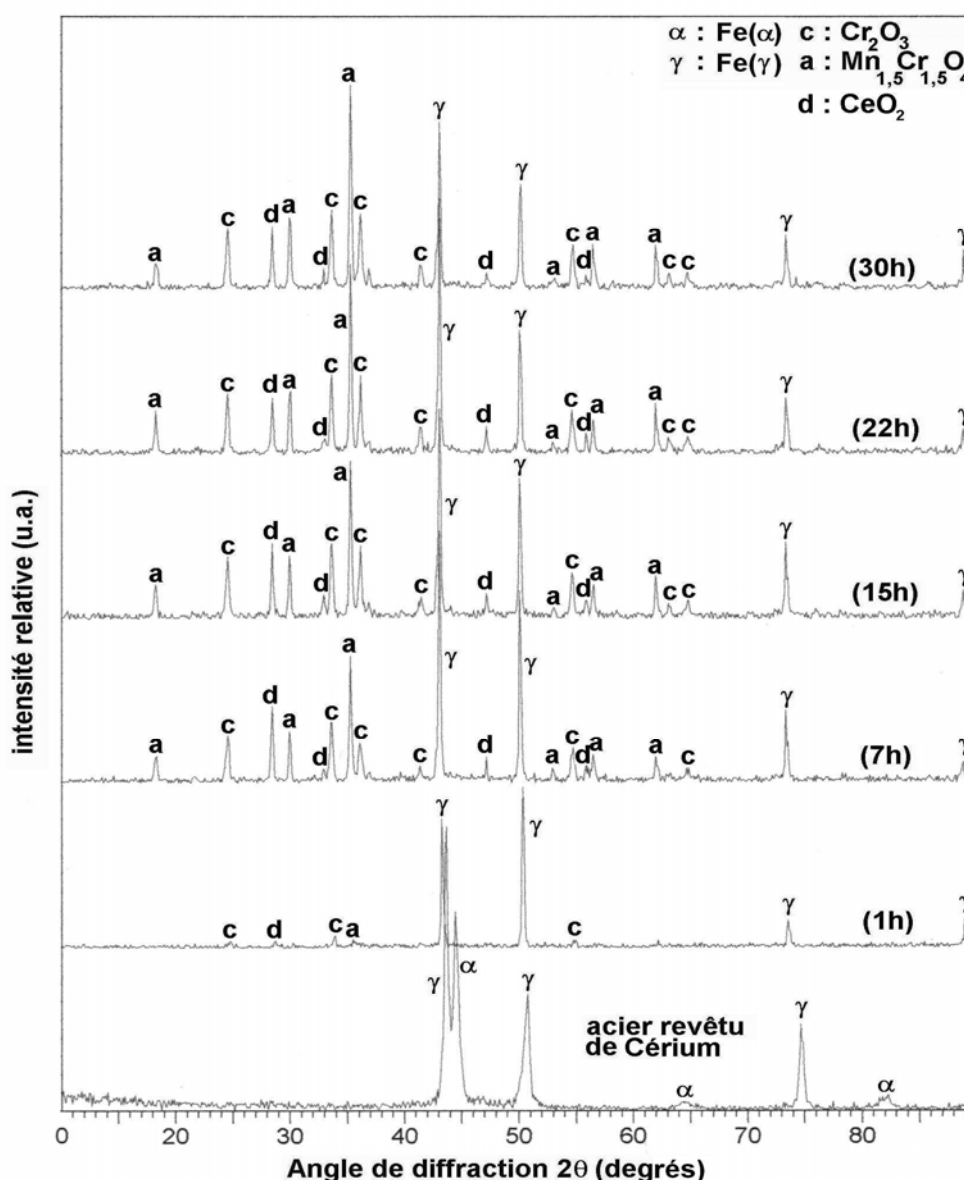


Figure D-17. Analyse par DRX *in situ* lors de l'oxydation à 1000°C de l'acier AISI 304 revêtu de cérium.

b- Analyse DRX au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement, l'analyse par diffraction des rayons X (figure D-18) ne révèle aucun changement concernant les proportions de la chromine et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. L'oxyde de cérium reste toujours visible jusqu'à la température ambiante ce qui laisse penser que la couche ne s'est pas décollée de la surface.

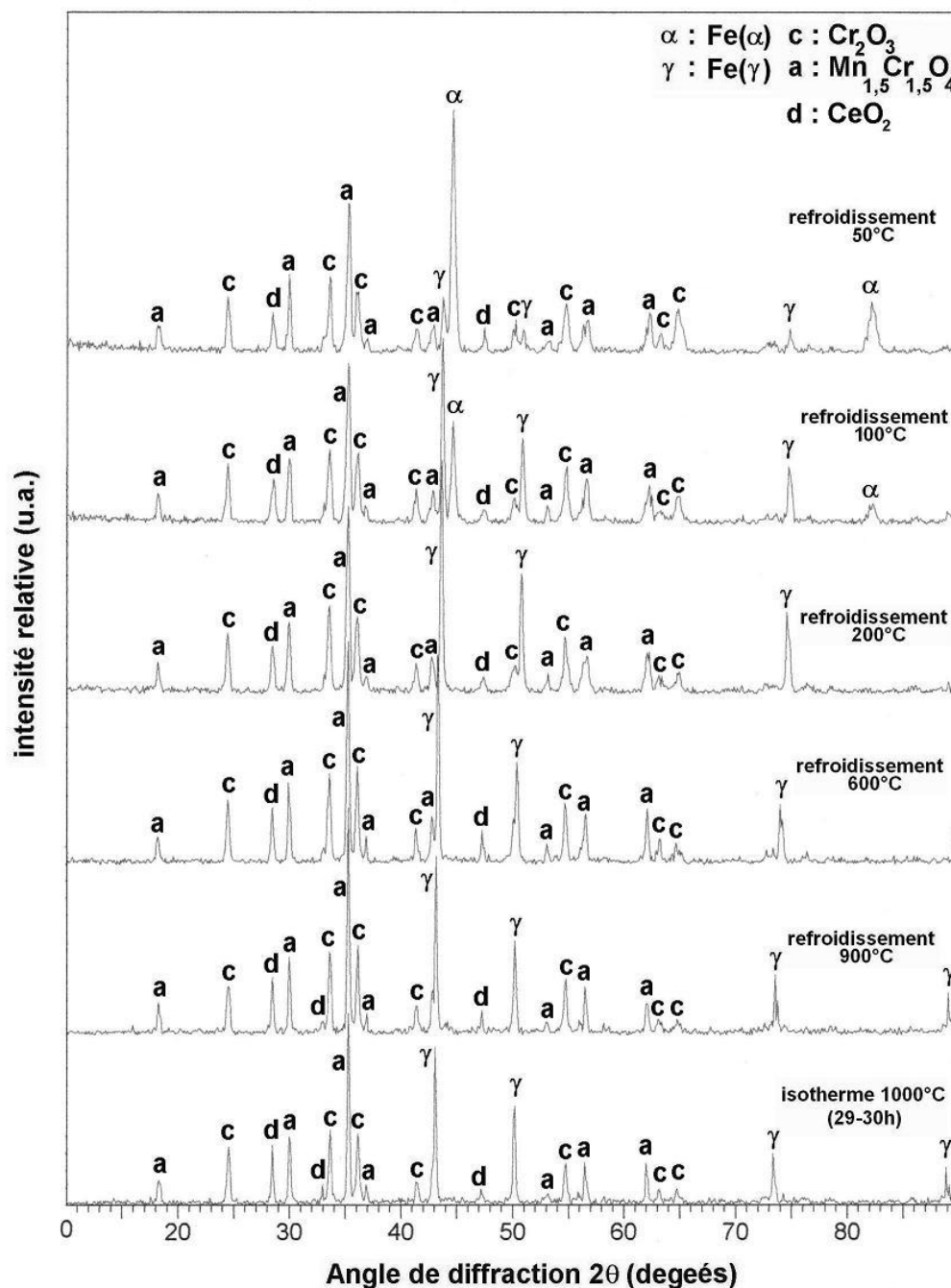


Figure D-18. Analyses par DRX lors du refroidissement de l'acier revêtu de cérium oxydé 30 h, à 1000°C, sous air.

D.4. Analyse DRX après oxydation en condition isotherme de 90 h en ATG - Comparaison des trois états de surface

Ces analyses ont été effectuées afin de les comparer avec les résultats obtenus par les analyses in situ qui étaient réalisées sur des durées plus courtes (24 à 30 heures). Ceci dans le but de détecter d'éventuelles évolutions dans la composition des couches à plus long terme. Les résultats exposés ici permettent aussi de comparer l'influence des dépôts sur la nature des phases formées pour chaque température.

D.4.1. Après 90h d'oxydation à 800°C en ATG

La figure D-19 montre les diffractogrammes obtenus après oxydation isotherme : de l'acier brut (100h) et des aciers recouverts d'un dépôt sol-gel de lanthane (90h) ou de cérium (100h). Pour l'acier **AISI 304** brut nous constatons la présence d'oxydes contenant du fer tel que le chromite de fer **FeCr₂O₄** et l'hématite **Fe₂O₃**. En ce qui concerne les échantillons recouverts d'un **dépôt sol-gel** de lanthane ou de cérium, les diffractogrammes nous révèlent la présence de la **chromine** et du **chromite de manganèse**. Dans le cas des échantillons recouverts, la phase austénitique reste visible mais avec une intensité beaucoup plus faible par rapport à la phase martensitique. On note également pour l'échantillon recouvert d'un dépôt de lanthane la présence du chromite de lanthane **LaCrO₃**. Par contre, l'**oxyde de cérium n'est pas détecté** à la surface de l'échantillon recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium.

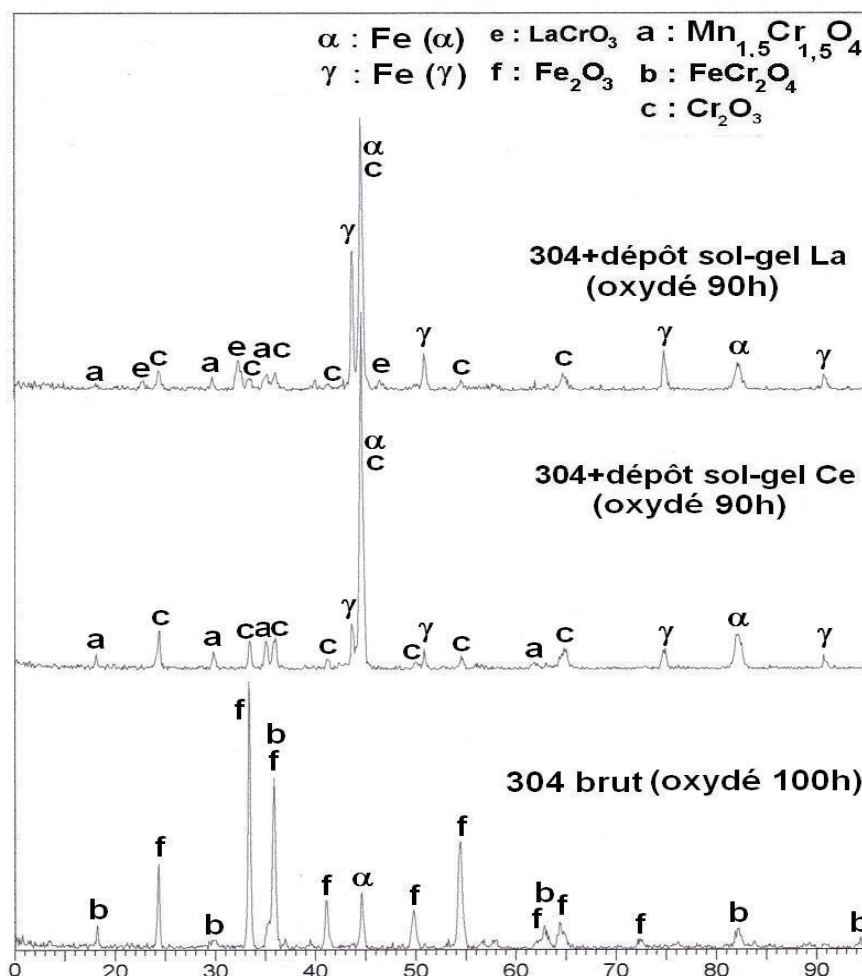


Figure D-19 : Analyses par DRX des couches formées sur la surface des échantillons : AISI 304 brut (100 h) et des aciers recouverts par un dépôt sol-gel de lanthane (90 h) ou de cérium (90 h), sous air, à 800°C.

D.4.2. Après oxydation à 900°C en ATG

Après 100 h d'oxydation, l'analyse par diffraction des rayons X de l'acier AISI 304 brut (figure D-20), montre la présence des oxydes FeCr_2O_4 , Fe_2O_3 et du chromite de manganèse. Pour les échantillons recouverts d'un dépôt sol-gel de lanthane (90h) ou de cérium (100h) nous constatons la présence majoritaire de Cr_2O_3 et de $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$. Concernant l'échantillon recouvert de lanthane on note la présence du chromite de lanthane LaCrO_3 . Dans les trois cas nous observons que les pics concernant la phase martensitique sont très intenses par rapport à la phase austénitique. L'oxyde de cérium CeO_2 n'est pas retrouvé sur l'échantillon recouvert du dépôt sol-gel. Il s'est probablement décollé au cours du refroidissement.

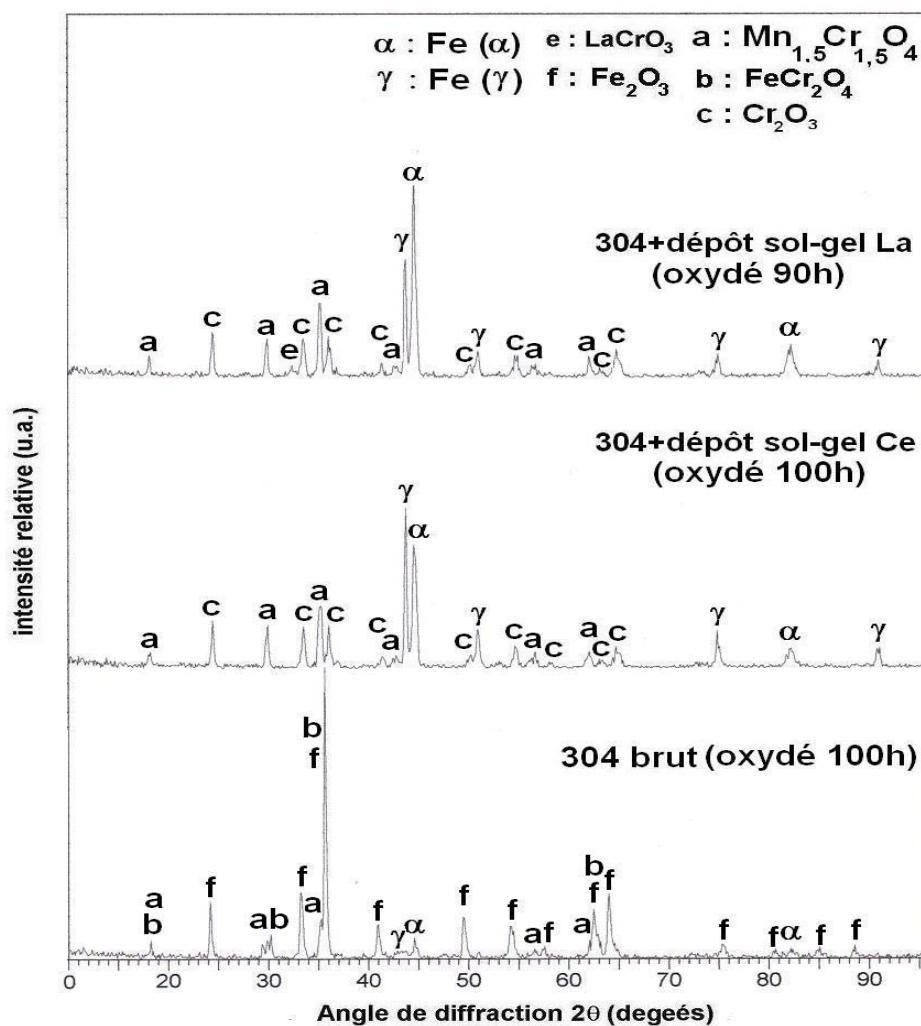


Figure D-20 : Analyses par DRX des couches formées sur la surface : de l'échantillon brut (100 h) et de ceux traités par un dépôt sol-gel de lanthane (90 h) ou de cérium (100 h), sous air, à 900°C.

D.4.3. Après oxydation à 1000°C en ATG

La figure D-21 expose les analyses obtenues par DRX, de la couche formée sur l'échantillon brut (oxydé 100h) et de la couche générée sur les échantillons recouverts d'un dépôt sol-gel de lanthane (oxydé 90 h) ou de cérium (oxydé 100 h). Pour l'échantillon brut, le diffractogramme révèle la présence majoritaire de la chromine, du chromite du fer et de Fe_2O_3 . En ce qui concerne les échantillons traités avec un dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium, nous observons la chromine et le chromite de manganèse. Pour l'échantillon recouvert de cérium nous constatons la **présence de l'oxyde le CeO_2** alors qu'il n'était pas détectable aux températures plus basses. A 1000°C, il apparaît que CeO_2 ne s'est pas totalement décollé de la surface. Par contre, les pics du chromite de lanthane ne sont pas observés, sans doute parce que situés à l'interface interne, cet oxyde est masqué par la présence d'une couche d'oxyde plus

épaisse qu'aux autres températures. Dans les trois cas les pics concernant la phase alpha sont plus intenses que ceux de la phase austénitique.

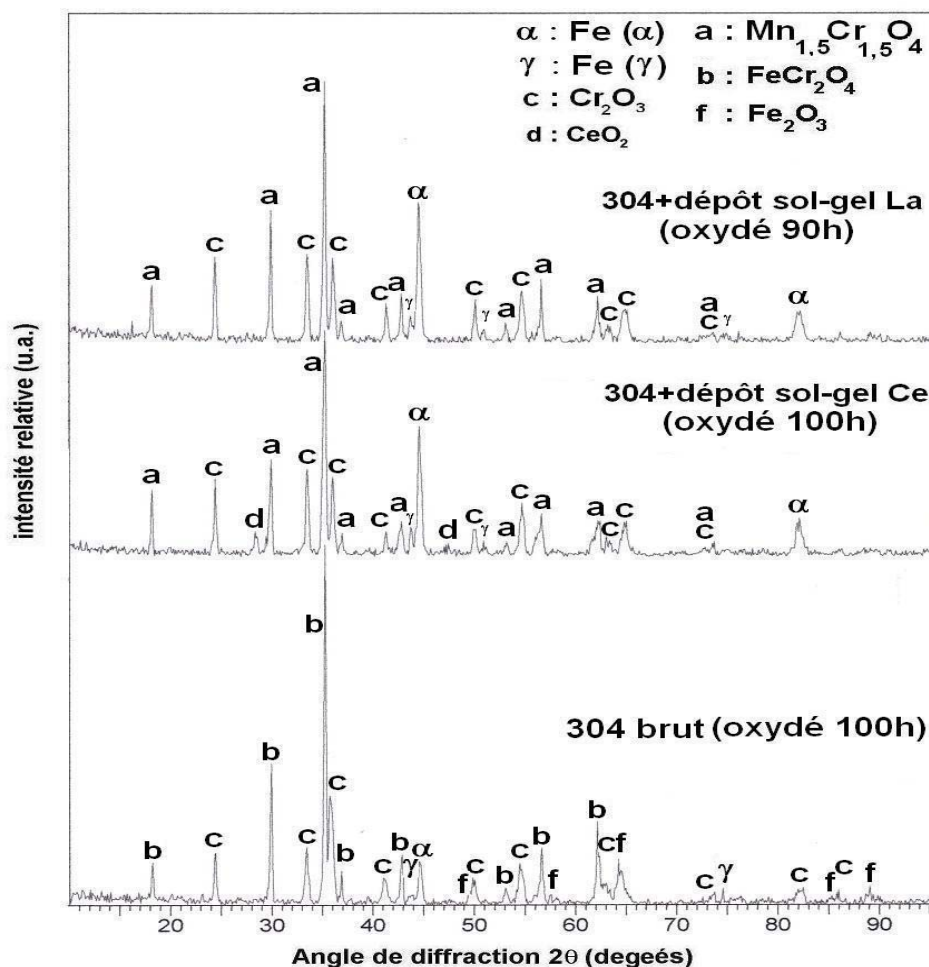


Figure D-21 : Analyse par DRX des couches formées sur la surface de l'échantillon AISI 304 brut (100h) et des aciers recouverts par un dépôt sol-gel de lanthane (90h) ou de cérium (100h), sous air, à 1000°C.

D. 5. Analyses par DRX après oxydation en condition cyclique

Les résultats exposés dans cette partie permettent de comparer l'influence des dépôts sur la nature des phases formées pour chaque température.

D.5.1. Oxydation cyclique à 800°C

La figure D-22 résume les analyses par diffraction des rayons X des échantillons bruts (60cycles) et traités par dépôt sol-gel de lanthane (60cycles) ou de cérium (60cycles) après oxydation cyclique. Pour l'échantillon **brut** le diffractogramme révèle la présence des oxydes contenant du fer tel que, l'hématite **Fe₂O₃** et **FeCr₂O₄**. Pour

l'échantillon recouvert un dépôt sol-gel de **cérium**, nous constatons la présence de la chromine Cr_2O_3 ainsi que du **chromite de fer** et pour l'échantillon avec un dépôt sol-gel de **lanthane** en plus de la formation de la **chromine** nous notons également la présence du **spinelles au manganèse** $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et d'un peu de LaCrO_3 .

En condition cyclique à 800°C , l'état de surface initial semble modifier de façon importante la nature des oxydes formés.

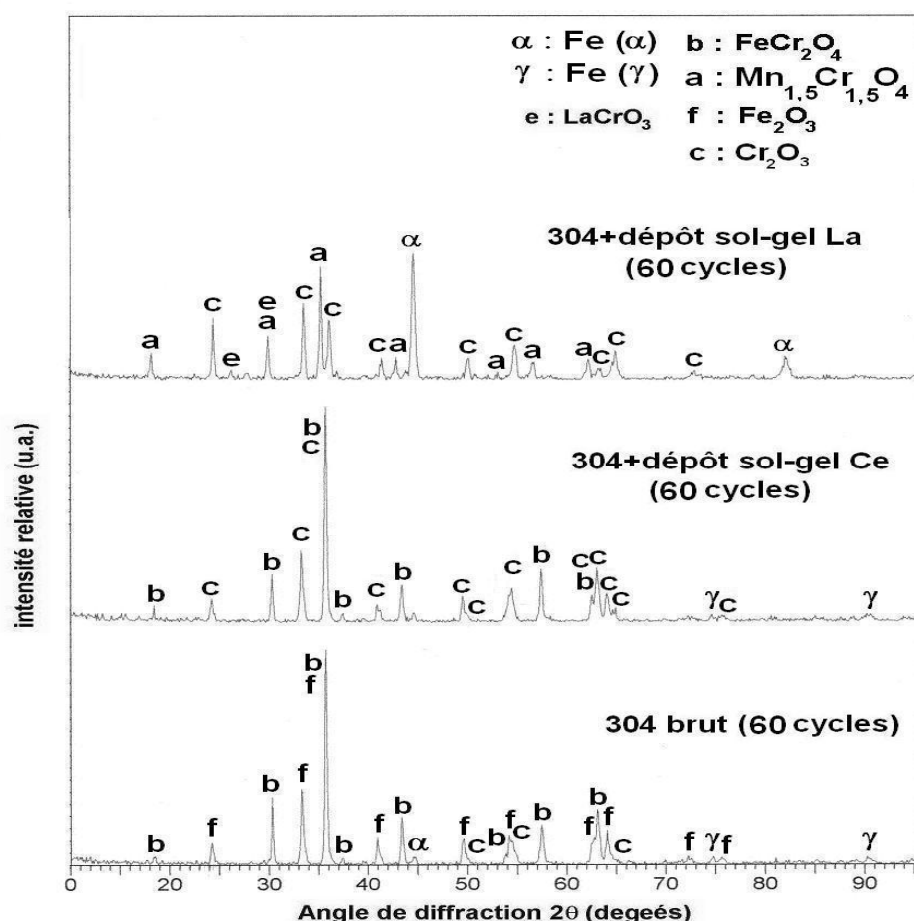


Figure D-22 : Analyses par diffraction des rayons X des couches présentes à la surface de : l'échantillon brut et de ceux traités par dépôt sol-gel de cérium ou de lanthane, oxydés sous air, à 800°C , après 60 cycles.

D.5.1. Oxydation cyclique à 900°C

La figure D-23 expose les résultats de l'analyse par DRX de la couche formée sur l'acier AISI 304 brut (56 cycles) et les échantillons traités par dépôt sol-gel de lanthane (55 cycles) ou de cérium (55 cycles). Cette figure indique, **dans les trois cas**, la présence du **chromite de fer** et de l'**hématite**. Le pic concernant la phase

martensitique est visible uniquement dans le cas de l'échantillon recouvert de lanthane car c'est probablement le seul cas où il reste du métal non oxydé.

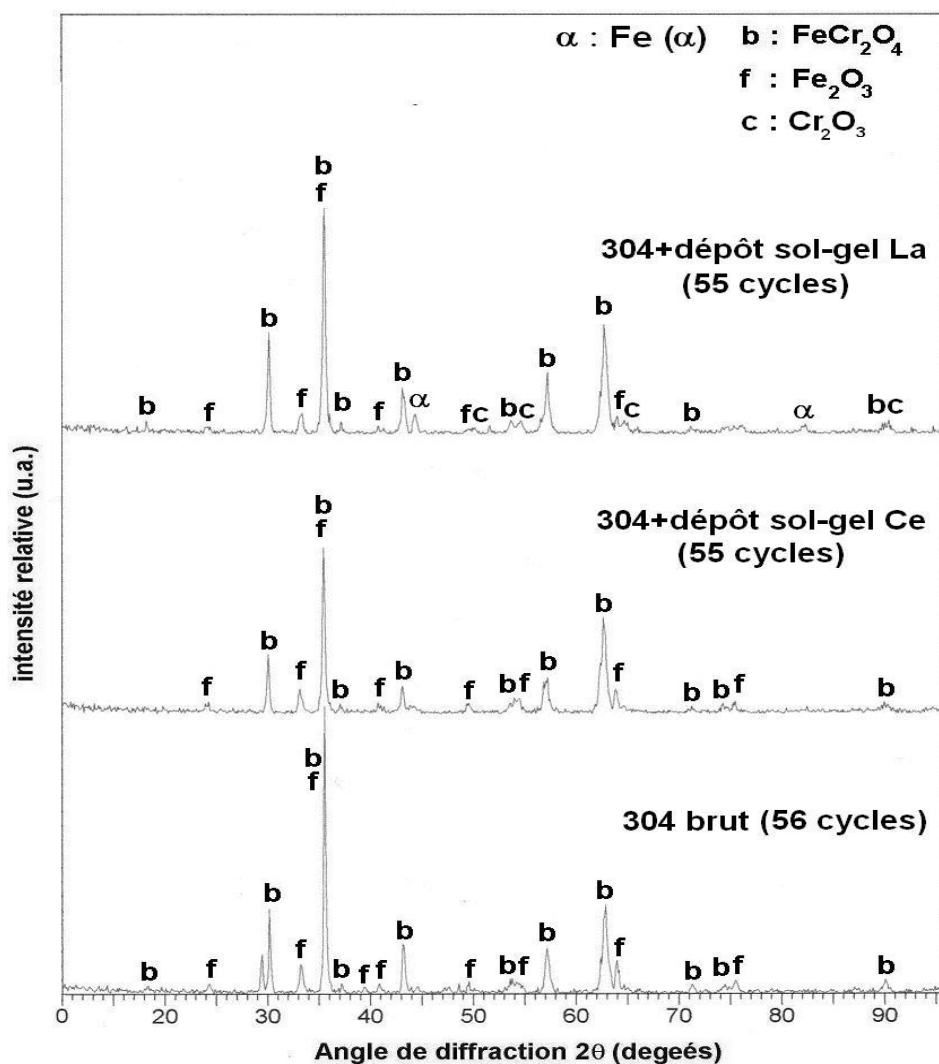


Figure D-23 : Analyses par DRX des couches formées sur la surface des échantillons : AISI 304 brut (56 cycles) et sur la surface des échantillons traités par dépôt sol-gel de cérium ou de lanthane (55 cycles), oxydés sous air, à 900°C .

D.5.1. Oxydation cyclique à 1000°C

La figure D-24 représente les analyses DRX après cyclage thermique des échantillons bruts (20 cycles) et traités par dépôt sol-gel de lanthane (21 cycles) ou de cérium (21 cycles). **Dans les trois cas**, nous constatons la présence de FeCr_2O_4 et de l'hématite Fe_2O_3 . Nous notons également l'absence des pics concernant la phase austénitique et la phase martensitique indiquant la **disparition totale du substrat métallique**. Au vu des résultats des analyses par DRX après cyclage, il apparaît que quand la température des cycles thermiques augmente, les oxydes contenant du fer deviennent prépondérants dans la couche restante (voir fig. D22, D23 et D24).

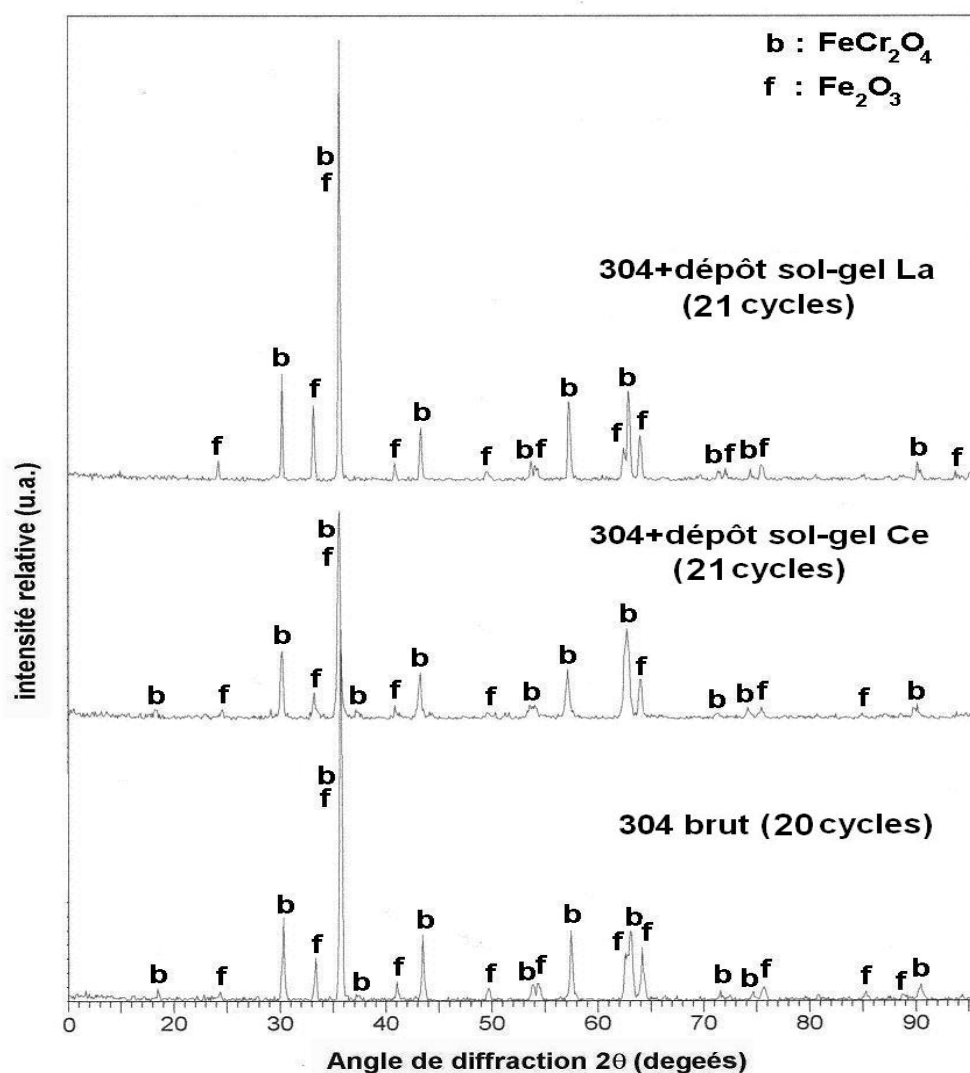


Figure D-24 : Analyses par diffraction des rayons X des couches restant sur la surface : des échantillons bruts (20 cycles) et traités par dépôt sol-gel de cérium (21 cycles) ou de lanthane (21 cycles), oxydés sous air, à 1000°C.

Résumé - DRX après ATG pendant 90 ou 100 heures :

A 800 et 900°C, on note une différence entre l'échantillon brut et ceux recouverts d'un dépôt sol-gel. Sur l'acier AISI 304 brut on retrouve les oxydes FeCr_2O_4 et Fe_2O_3 (et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ à 900°C). Avec le dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium on détecte les oxydes Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Avec le sol-gel lanthane on observe le chromite de lanthane LaCrO_3 . Par contre sur le sol-gel cérium l'oxyde CeO_2 n'est pas détecté.

A 1000°C, on note aussi une différence entre l'échantillon brut et ceux recouverts d'un dépôt sol-gel. Sur l'acier AISI 304 brut on retrouve FeCr_2O_4 et Cr_2O_3 . Avec le dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium on observe la chromine Cr_2O_3 et chromite de

manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Sur l'acier recouvert de sol-gel lanthane il n'y a pas de LaCrO_3 . Par contre sur l'acier recouvert de sol-gel cérium le CeO_2 est analysable.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant (tableau D-I):

Tableau D-I : Influence des dépôts sur la nature des phases formées pour chaque température.

Température	AISI 304 brut	304 + lanthane	304 + cérium
800°C	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3	Cr_2O_3 $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et LaCrO_3	Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.
900°C	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	Cr_2O_3 $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et LaCrO_3	Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.
1000°C	FeCr_2O_4 et Cr_2O_3	Cr_2O_3 $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	Cr_2O_3 $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et CeO_2

Résumé - DRX après cyclage thermique :

Tableau D-II : Influence des dépôts sur la nature des phases formées pour chaque température de cyclage.

Température de Cyclage	AISI 304 brut	304 + lanthane	304 + cérium
800°C	Fe_2O_3 et FeCr_2O_4	Cr_2O_3, $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ LaCrO_3	Cr_2O_3 et FeCr_2O_4
900°C	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3
1000°C	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3	FeCr_2O_4 et Fe_2O_3

En condition cyclique à 800°C, l'état de surface initial semble modifier de façon importante la nature des oxydes présents :

- **Fe_2O_3 et FeCr_2O_4** sur l'AISI 304 **brut**
- **Cr_2O_3 et FeCr_2O_4** sur l'échantillon recouvert un dépôt sol-gel de **cérium**
- **Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et LaCrO_3** pour l'échantillon avec un dépôt sol-gel de **lanthane**.

En condition cyclique à 900°C et 1000°C, quel que soit l'état de surface initial, on note la présence du chromite de fer **FeCr_2O_4** et de l'hématite **Fe_2O_3** .

Au vu des résultats des analyses par DRX après cyclage, il apparaît que **quand la température des cycles thermiques augmente**, les **oxydes contenant du fer** deviennent prépondérants dans la couche restante et le substrat métallique est totalement consommé.

Chapitre E

Morphologie et analyse élémentaire

Ce chapitre présente les résultats des analyses morphologiques des couches obtenues lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 à **800, 900, et 1000°C**.

Pour chaque température, les résultats sont présentés successivement pour les échantillons **bruts**, ceux recouverts d'un **dépôt sol-gel de lanthane** et ceux recouverts d'un **dépôt sol-gel de cérium**.

Dans tous les cas, les analyses MEB et EDS ont été effectuées sur les échantillons **oxydés 24 ou 30 heures** en DRX *in situ* et sur l'acier **oxydé pendant 90 ou 100 heures** en ATG afin d'examiner l'évolution morphologique en fonction du temps.

Enfin, pour chaque température et chaque type de dépôt les analyses MEB et EDS ont été effectuées après les tests de **cyclage thermique** (environ 60 cycles à 800°C et 900°C ; 22 cycles à 1000°C).

E.1. Oxydation à 800°C.

a- L'acier 304 brut :

► La micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 brut, après 24 heures d'oxydation sous air à 800°C est présentée figure E-1.

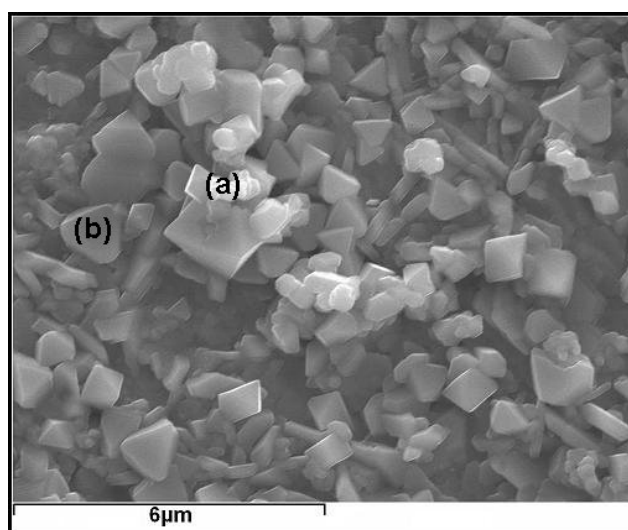


Figure E-1. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 **brut** après **24 heures** d'oxydation sous air à **800°C**.

On note la présence de grains octaédriques d'environ $2\mu\text{m}$ de diamètre. L'analyse élémentaire, de la partie la plus externe de la couche (figure E-2 (a)), montre que les petits grains arrondis sont riches en chrome et en manganèse ce qui correspond probablement aux phases chromine Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. L'analyse élémentaire des grains octaédriques (figure E-2 (b)) indique qu'ils sont riches en chrome et en fer. Ces grains sont peut être constitués de FeCr_2O_4 . Toutefois il est possible que la couche d'oxyde soit suffisamment fine pour que le fer analysé soit celui du métal sous-jacent. Les grains octaédriques pourraient alors être constitués de **chromine** comme le laisse penser l'analyse DRX.

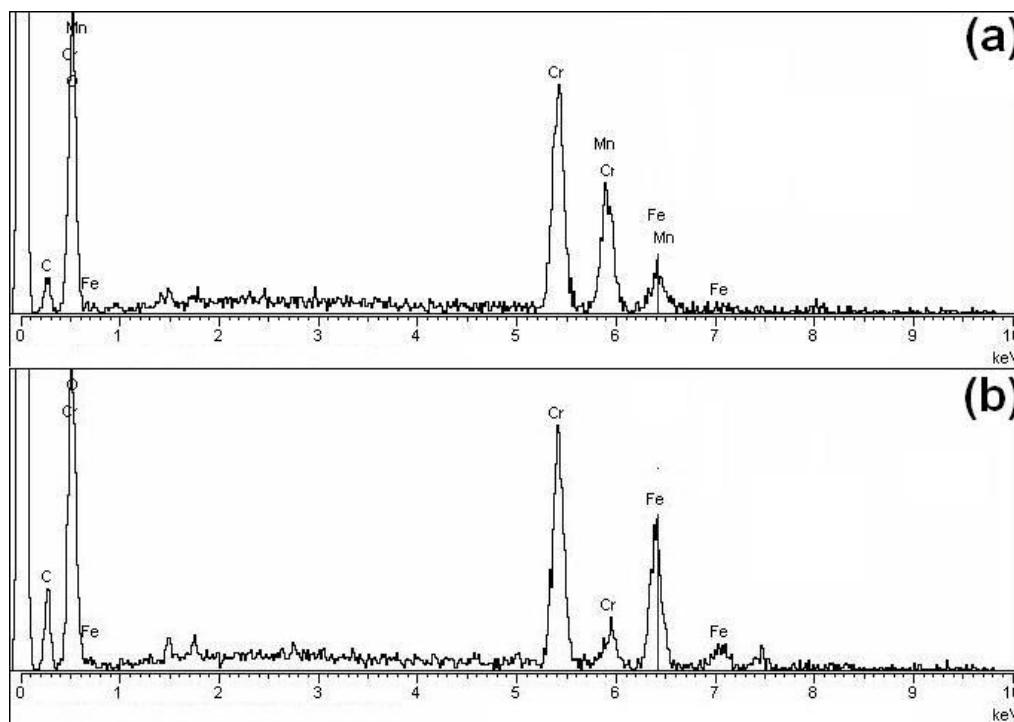


Figure E-2. Analyse EDS de la couche formée sur l'AISI 304 brut oxydé 24 h à 800°C , sous air.

► Une micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 brut, après 100 heures d'oxydation sous air à 800°C est présentée figure E-3.

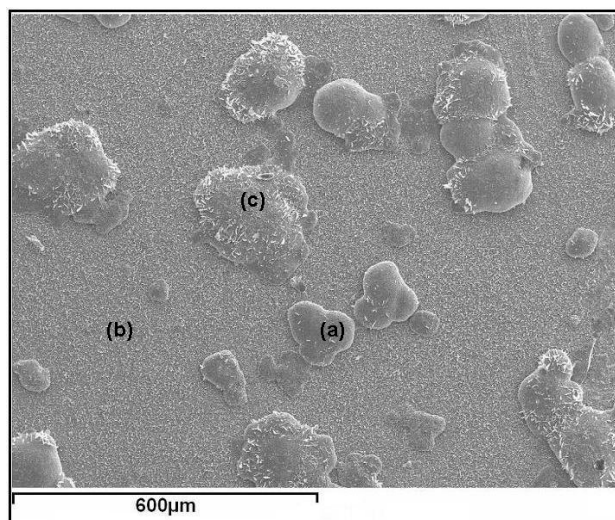


Figure E-3. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 *brut* après 100 heures d'oxydation sous air à 800°C.

Cette vue révèle la présence de nombreux nodules à la surface. L'analyse élémentaire (figure E-4) (a et c) montre que ces **nodules sont riches en fer** (Fe_2O_3 et FeCr_2O_4) alors que le reste de la surface est riche en chrome avec un peu de manganèse sous la forme de chromine et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.

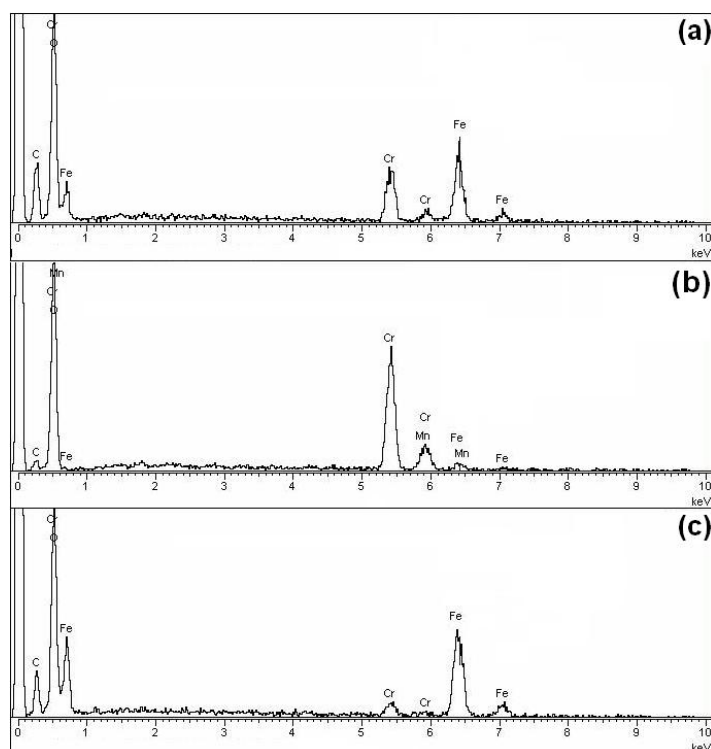


Figure E-4. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 *brut* oxydé 100 h, à 800°C.

► Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 brut en **condition d'oxydation cyclique**, après 60 cycles à 800°C (figure E-5).

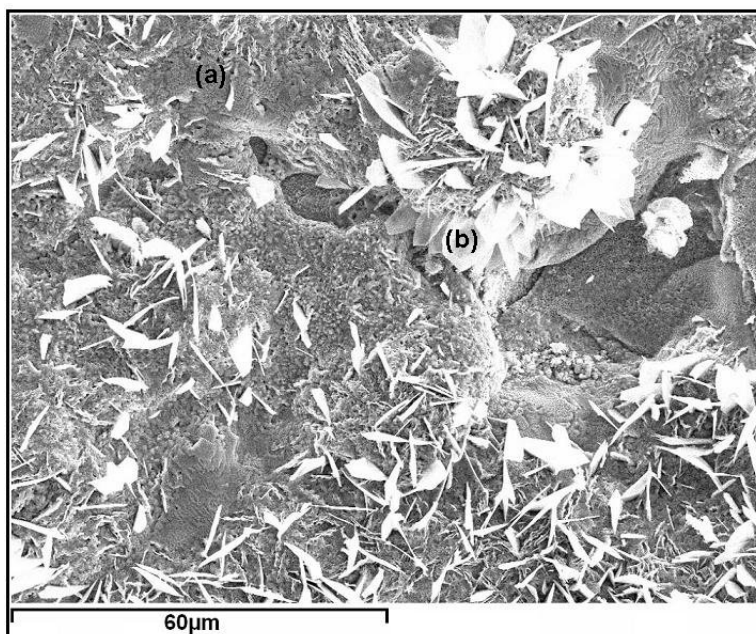


Figure E-5. Micrographie obtenue après **60 cycles de (20+4h)** sur la surface de l'**AISI 304 brut**, sous air, à **800°C**.

Il ne reste à la surface que la partie de couche non décollée. L'analyse élémentaire (figure E-6 (a)) montre la présence des éléments fer, nickel et chrome. La proportion importante du fer oxydé permet d'envisager la présence de l'hématite Fe_2O_3 . La couche d'oxyde restante est suffisamment fine pour que le métal sous-jacent soit analysé. L'analyse élémentaire (figure E-6 (b)) laisse penser que les cristaux qui apparaissent en blanc sont constitués de chromite de fer FeCr_2O_4 .

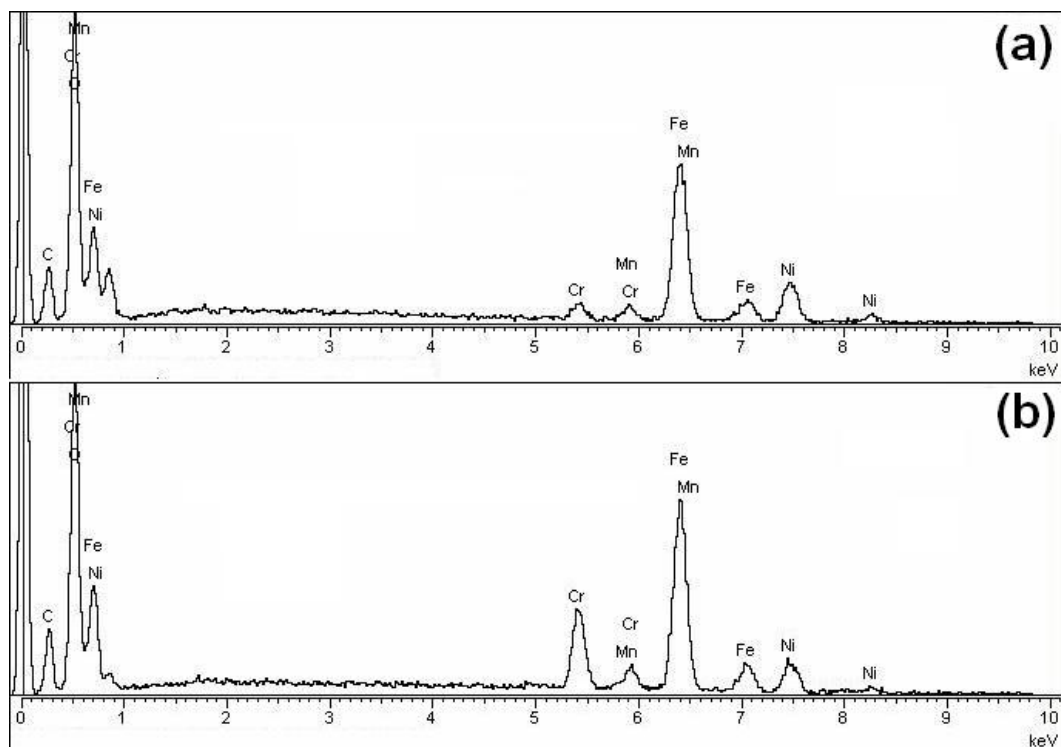


Figure E-6. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier **brut** en condition **cyclique** après 60 cycles (20 h + 4 h) à 800°C.

b- AISI 304 revêtu de lanthane :

► La micrographie obtenue sur l'acier brut, revêtu de **lanthane** après 30 heures d'oxydation sous air à 800°C est présentée figure E-7.

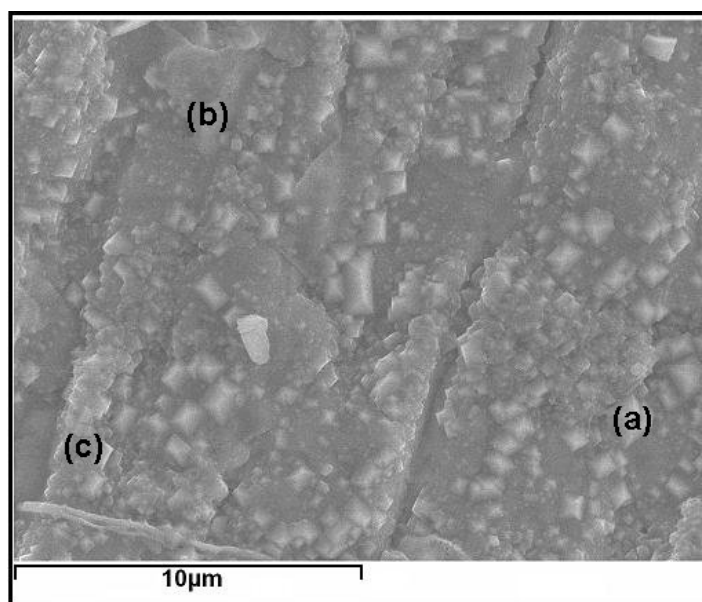


Figure E-7. Micrographie obtenue sur la surface l'acier revêtu de **lanthane** après 30 heures d'oxydation, sous air, à 800°C.

La couche obtenue est fine et adhérente. L'analyse des parties les plus lisses de la surface (figure E-8 (b) et (c)) montre une présence importante du lanthane et du chrome sur la surface (LaCrO_3). Les grains pyramidaux qui émergent de la couche sont moins riches en lanthane et principalement constitués de chrome (Cr_2O_3) (figure E-8 (a)).

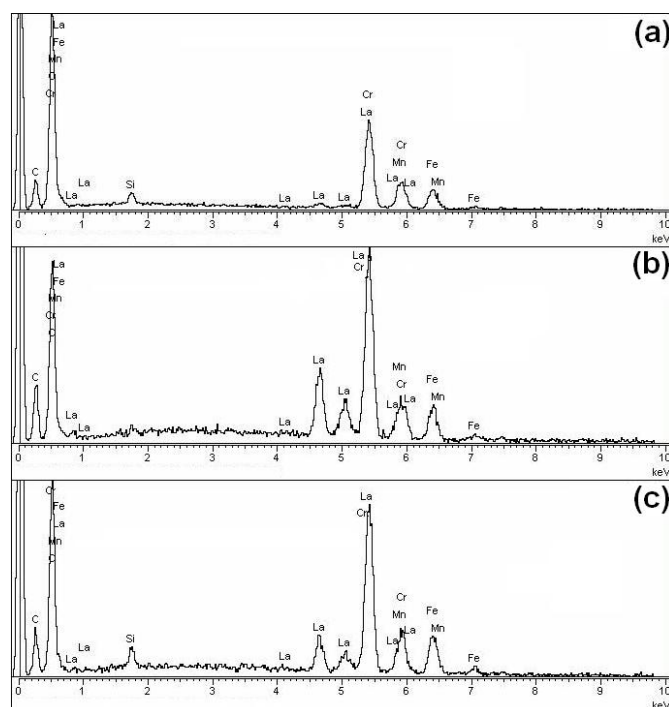


Figure E-8. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier revêtu de *lanthane* oxydé 30 h, à 800°C.

► La micrographie obtenue sur l'acier brut, revêtu de *lanthane* après 90 heures d'oxydation sous air à 800°C est présentée figure E-9.

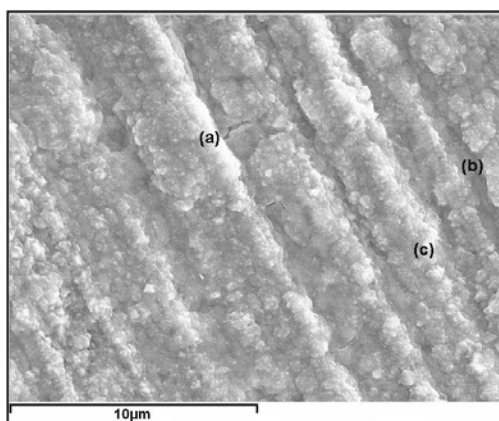


Figure E-9. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de *lanthane* après 90 heures d'oxydation, sous air, à 800°C.

La micrographie obtenue sur l'acier revêtu de lanthane, après 90 heures d'oxydation sous air à 800°C (figure E-9) présente de très nombreuses **convolutions** organisées le long des stries de polissage. Les analyses EDS de la figure E-10 montrent la présence du chrome du lanthane et d'un peu de manganèse ce qui correspond à la présence des oxydes LaCrO_3 ; Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.

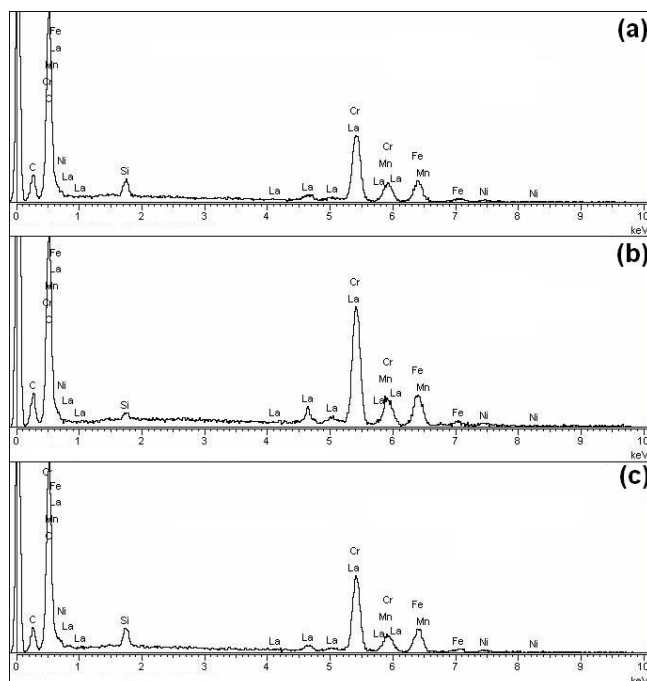


Figure E-10. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier revêtu de **lanthane** oxydé 90 h à 800°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **lanthane** en condition d'oxydation **cyclique** après 60 cycles à 800°C se trouve sur la figure E-11.

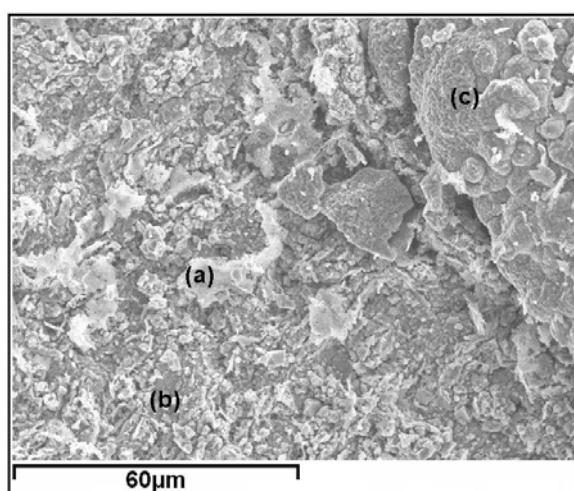


Figure E-11. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **lanthane** en condition **cyclique** (20 h + 4 h), sous air, à 800°C, (60 cycles).

Lors du cyclage, cet échantillon ne subit pas de décollement généralisé après 60 cycles. A l'endroit où la couche est plus fine, l'analyse élémentaire de la figure E-12 (a et b) montre la présence du lanthane, du chrome et du manganèse. La proportion importante du lanthane et du chrome oxydé permet d'envisager la présence de LaCrO_3 , du chromite de manganèse et de la chromine Cr_2O_3 . La présence de petits pics de fer et de nickel indique que la couche d'oxyde est suffisamment fine pour que le métal sous-jacent soit analysé. L'analyse élémentaire du nodule (figure E-12 (c)) laisse penser que les cristaux qui apparaissent sont constitués de chromine et d'un peu de chromite de fer.

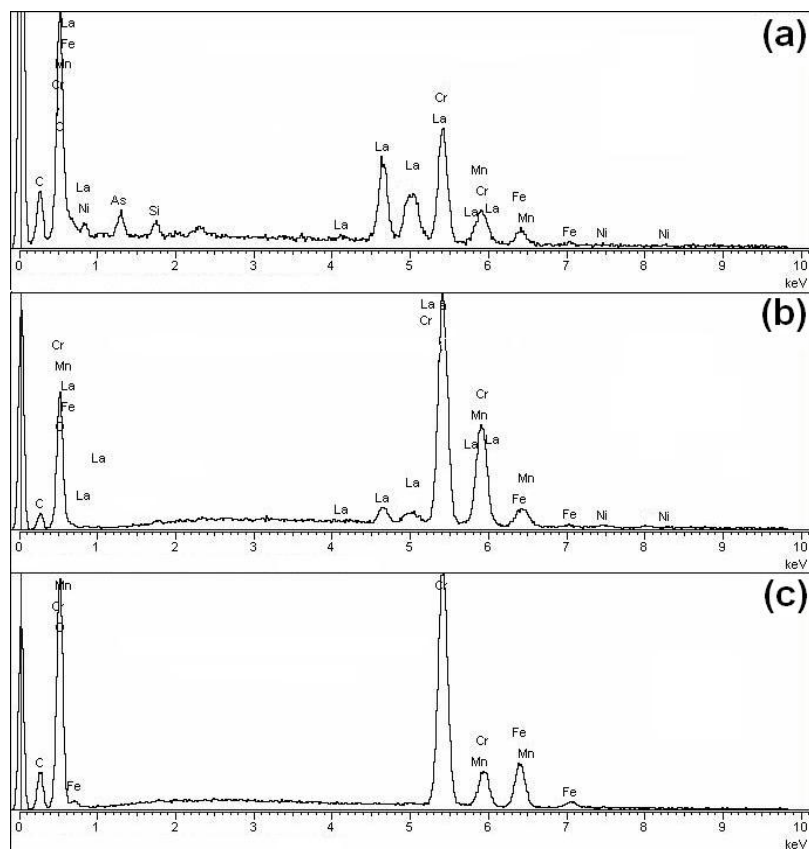


Figure E-12. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de lanthane oxydé 90 h, à 800°C.

c- AISI 304 revêtu de cérium.

► La micrographie obtenue sur l'acier brut, revêtu de **cérium** après 30 heures d'oxydation sous air à 800°C est présentée figure E-13.

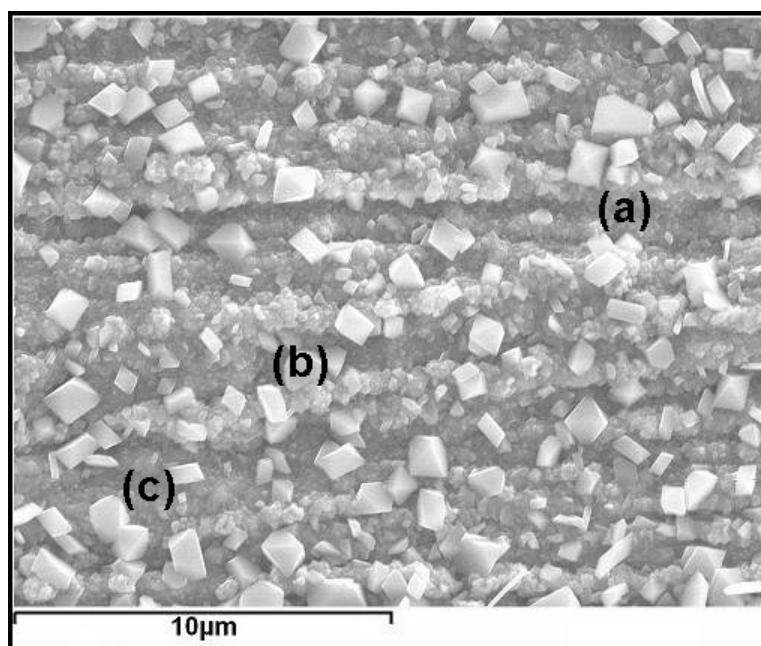


Figure E-13. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI304 revêtu de **cérium** après 30 heures d'oxydation, sous air, à 800°C.

La surface de la couche d'oxyde est recouverte de petits grains cubiques ou octaédriques uniquement observés avec ce type de dépôt. La couche est fine et adhérente. L'analyse ponctuelle de la surface (figure E-14 (a)) montre la présence du cérium (CeO_2) et du chrome. Les grains pyramidaux qui émergent de la couche sont moins riches en cérium et principalement constitués de chrome et de manganèse témoins de la formation de Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (figure E-14 (b)). La présence des pics de fer et nickel indique que la couche d'oxyde restante est suffisamment fine pour que le métal sous-jacent soit analysé (figure E-14 (c)).

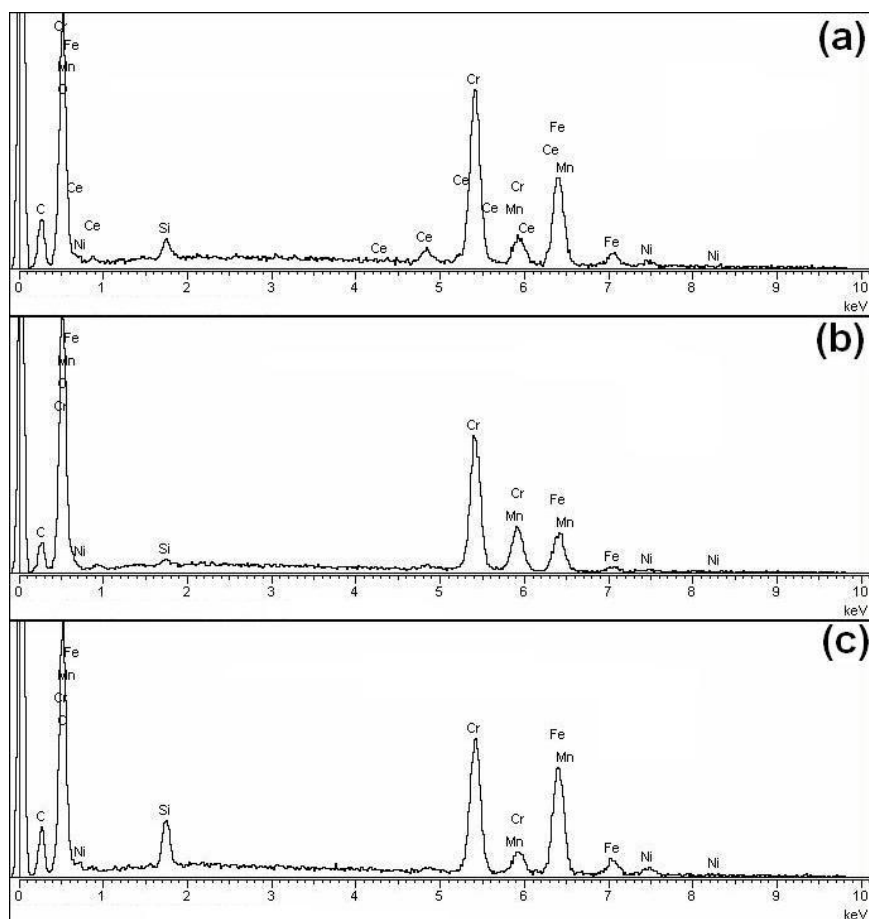


Figure E-14. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **cérium** oxydé 30 h, à 800°C.

► La micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 revêtu de **cérium**, après 90 heures d'oxydation sous air à 800°C est présentée figure E-15.

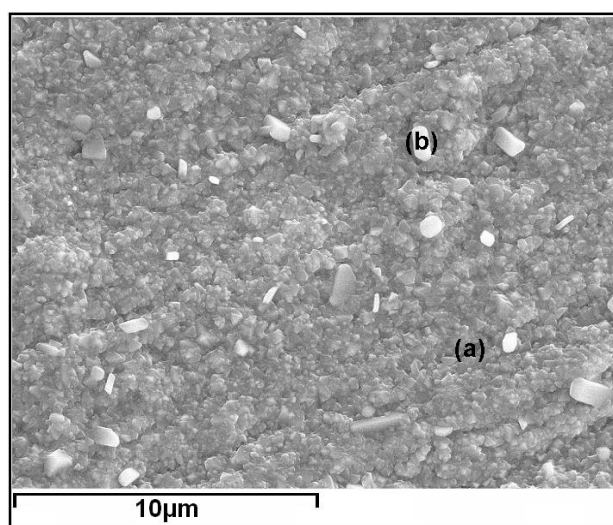


Figure E-15. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **cérium** après 90 heures d'oxydation sous air à 800°C.

Après 90 heures d'oxydation en ATG, la surface de la couche d'oxyde est recouverte de grains plus petits que ceux observés après 30 heures d'oxydation (Figure D19). La couche est adhérente. L'analyse ponctuelle de surface (figure E-16 (b)) montre la présence du cérium, du chrome et du manganèse. L'oxyde CeO_2 apparaît sous la forme de petits grains blancs à la surface de la couche d'oxyde. Cet oxyde est en trop faible quantité pour être détecté en DRX (figure D18). Le reste de la surface est moins riche en cérium et principalement constitué de chrome et de manganèse présents dans les phases Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (figure E-16 (a)). L'absence des pics de fer et de nickel indique qu'il n'y a pas de chromite de fer et que la couche d'oxyde restante est suffisamment épaisse pour que le métal sous-jacent soit masqué lors de l'analyse (figure E-16 (b)).

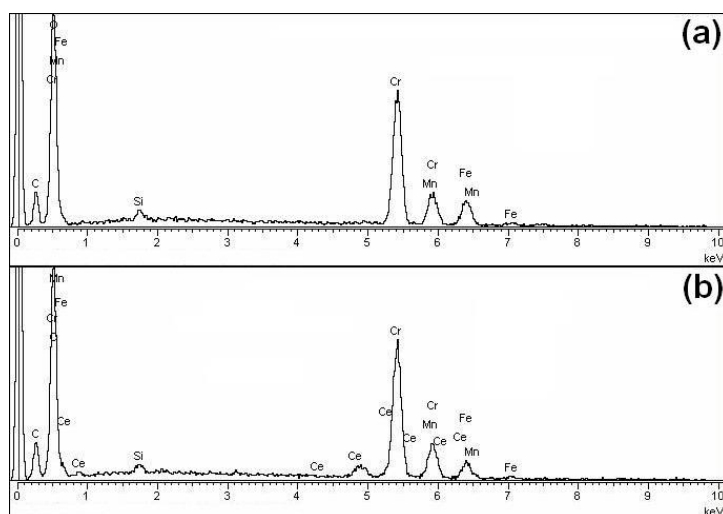


Figure E-16. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier AISI 304, revêtu de cérium, oxydé 90 h, à 800°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de cérium en condition d'oxydation cyclique, après 60 cycles à 800°C, est présentée figure E-17.

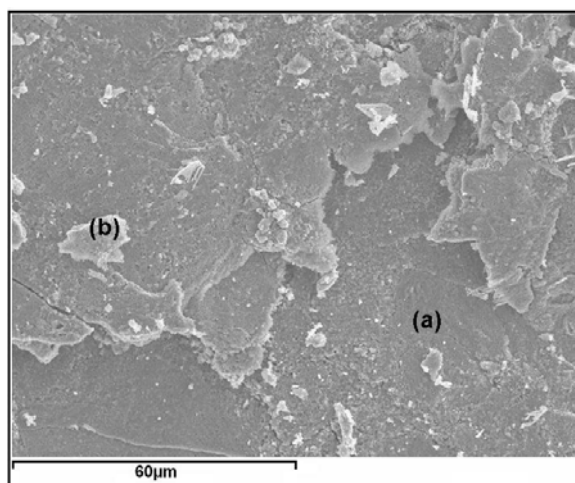


Figure E-17. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de cérium en condition cyclique sous air à 800°C (60 cycles).

Lors du cyclage des décollements importants sont enregistrés. Aux endroits où la couche est décollée, l'analyse élémentaire de la figure E-18 (a) montre la présence du chrome, du fer et du nickel. La proportion importante de chrome permet d'envisager la présence de Cr_2O_3 . La présence des pics de fer et de nickel indique que la couche d'oxyde restante est fine. L'analyse élémentaire de la partie de la couche non décollée figure E-18 (b) montre que la couche est constituée de chromine et d'un peu de chromite de fer. Après 60 cycles on ne retrouve **plus la trace du cérium** qui, étant localisé à l'interface externe, a dû se décoller avec les morceaux de couche.

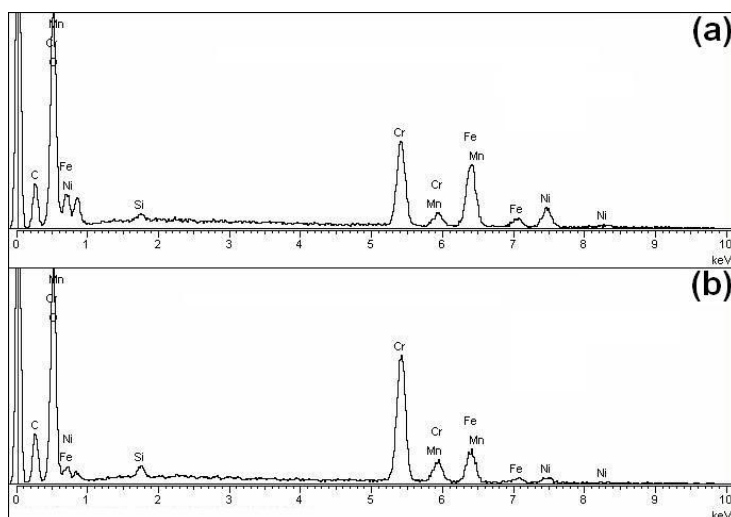


Figure E-18. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **cérium** en condition **cyclique**, (60 cycles) sous air, à **800°C**.

E.2. Oxydation à 900°C.

a- L'acier AISI 304 brut (900°C) :

► La micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 brut, après 24 heures d'oxydation sous air à 900°C est présentée figure E-19.

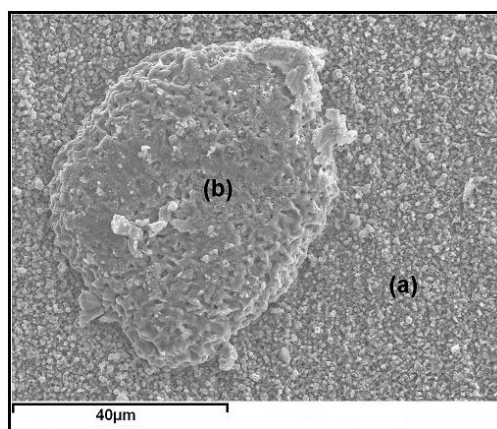


Figure E-19. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier **brut** après **24 heures** d'oxydation sous air à **900°C**

Sur la figure E-19 on note la présence d'une couche d'oxyde formée de petits grains et de gros nodules d'oxyde de 40 μm de diamètre. L'analyse élémentaire, de la partie la plus externe de la couche (figure E-20 (a)), montre que les petits grains sont riches en chrome et en manganèse ce qui correspond à la phase $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. L'analyse élémentaire des **nodules** (figure E-20 (b)) indique qu'ils sont riches en chrome et en fer. Ces grains sont constitués de FeCr_2O_4 .

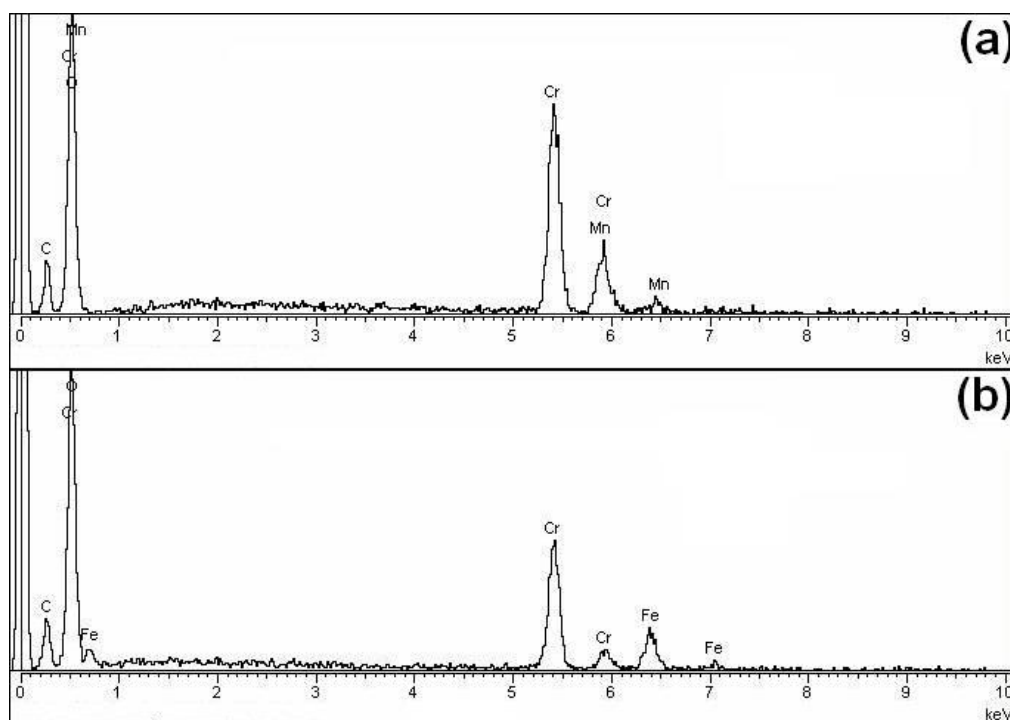


Figure E-20. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier *brut*, oxydé 24 h, à 900°C.

► La micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 brut, après 100 heures d'oxydation sous air à 900°C est présentée figure E-21.

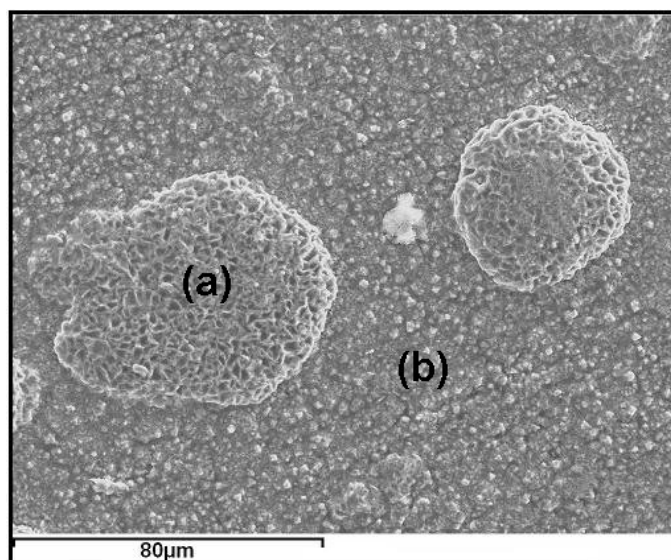


Figure E-21. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 *brut* après 100 heures d'oxydation sous air, à 900°C.

Après 100 heures d'oxydation, la figure E-21 montre la présence d'une couche d'oxyde formée de petits grains et de gros nodules d'oxyde d'environ 60 µm de diamètre. L'analyse élémentaire, de la surface de la couche (figure E-22 (b)), indique que les petits grains sont riches en chrome et en manganèse ce qui correspond certainement à la phase $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. L'analyse élémentaire des **nodules** (figure E-22 (a)) permet de voir qu'ils sont riches en chrome et en fer. Ces grains sont constitués de FeCr_2O_4 .

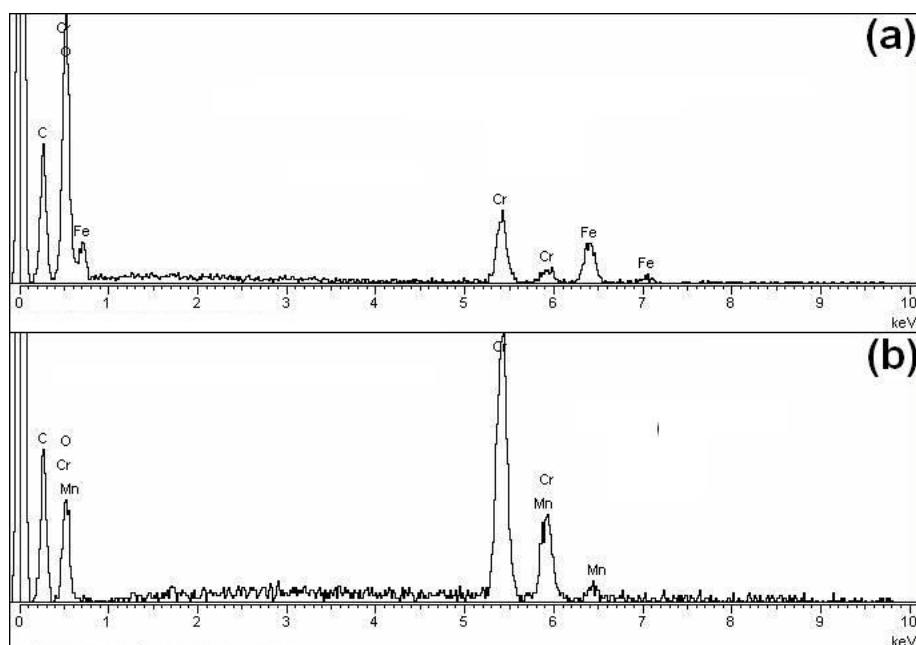


Figure E-22. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur de l'acier *brut*, oxydé 100 h, à 900°C.

► Micrographie obtenue sur la surface l'acier AISI 304 brut en **condition d'oxydation cyclique**, après 56 cycles, à 900°C (figure E-23).

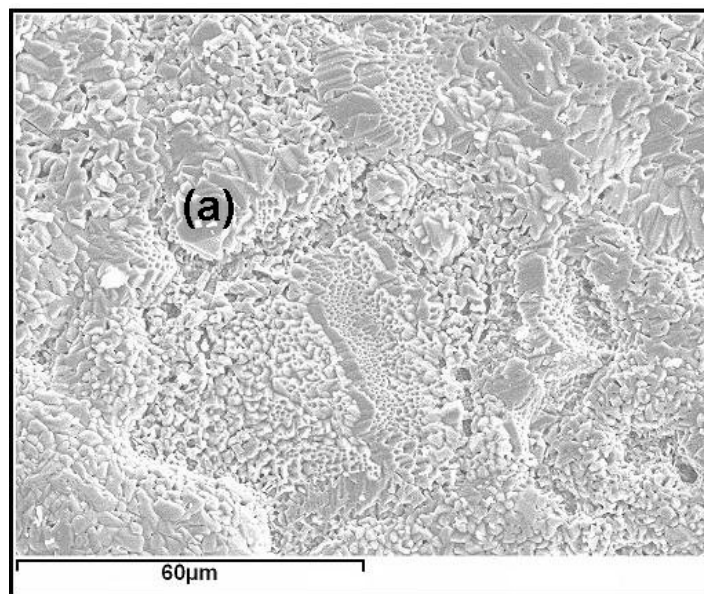


Figure E-23. Micrographie obtenue après 56 cycles de (20+4h) sur la surface de l'acier **brut**, sous air, à 900°C.

Durant le cyclage, ce type d'échantillon a subi des pertes de masse. L'analyse élémentaire (figure E-24 (a)) de l'oxyde restant à la surface montre la présence des éléments : fer, nickel et chrome. La proportion importante du fer oxydé permet d'envisager la présence de l'hématite Fe_2O_3 et FeCr_2O_4 . La présence du nickel sur le spectre indique que la couche d'oxyde restant à la surface après 56 cycles est relativement fine.

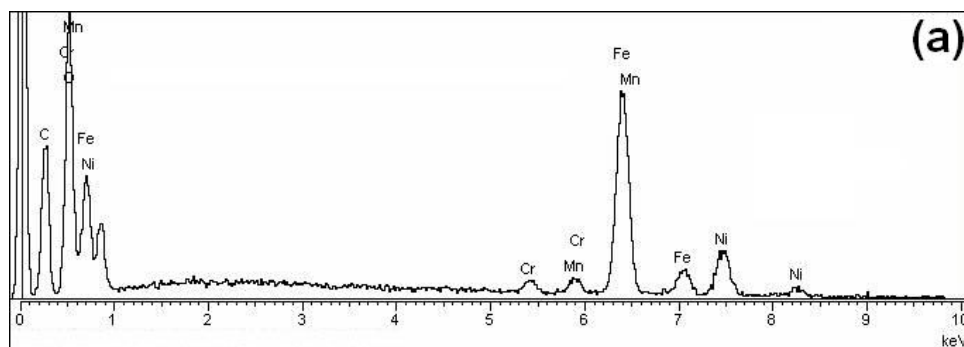


Figure E-24. Analyse EDS de la couche formée sur l'acier AISI 304 **brut** en condition **cyclique**, sous air, à 900°C.

b- L'acier AISI 304 recouvert de lanthane (900°C) :

► La micrographie obtenue sur l'acier revêtu de **lanthane**, après **30 heures** d'oxydation sous air à **900°C** est présentée sur la figure E-25.

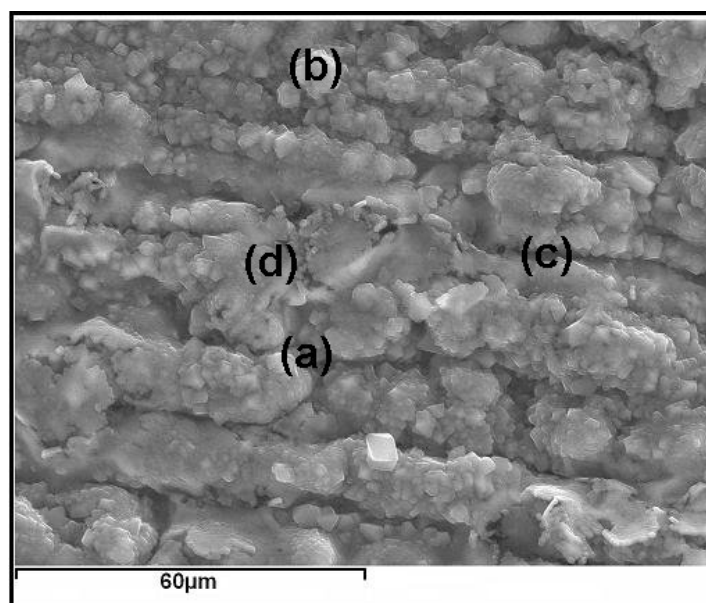


Figure E-25. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de **lanthane** après **30 heures** d'oxydation, sous air, à **900°C**.

La micrographie obtenue sur l'AISI 304 revêtu du **lanthane**, après 30 heures d'oxydation sous air à 900°C (figure E-25) présente des **convolutions** organisées le long des stries de polissage. Les analyses EDS de la figure E-26 montrent la présence du chrome, du lanthane et du manganèse ce qui correspond à la présence des oxydes LaCrO_3 ; Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. La présence du **lanthane** semble d'autant plus importante que l'analyse est faite **dans les creux** des convolutions (figures E-26 a et c). Ceci montre que le **lanthane** se situe à l'**interface métal /oxyde**.

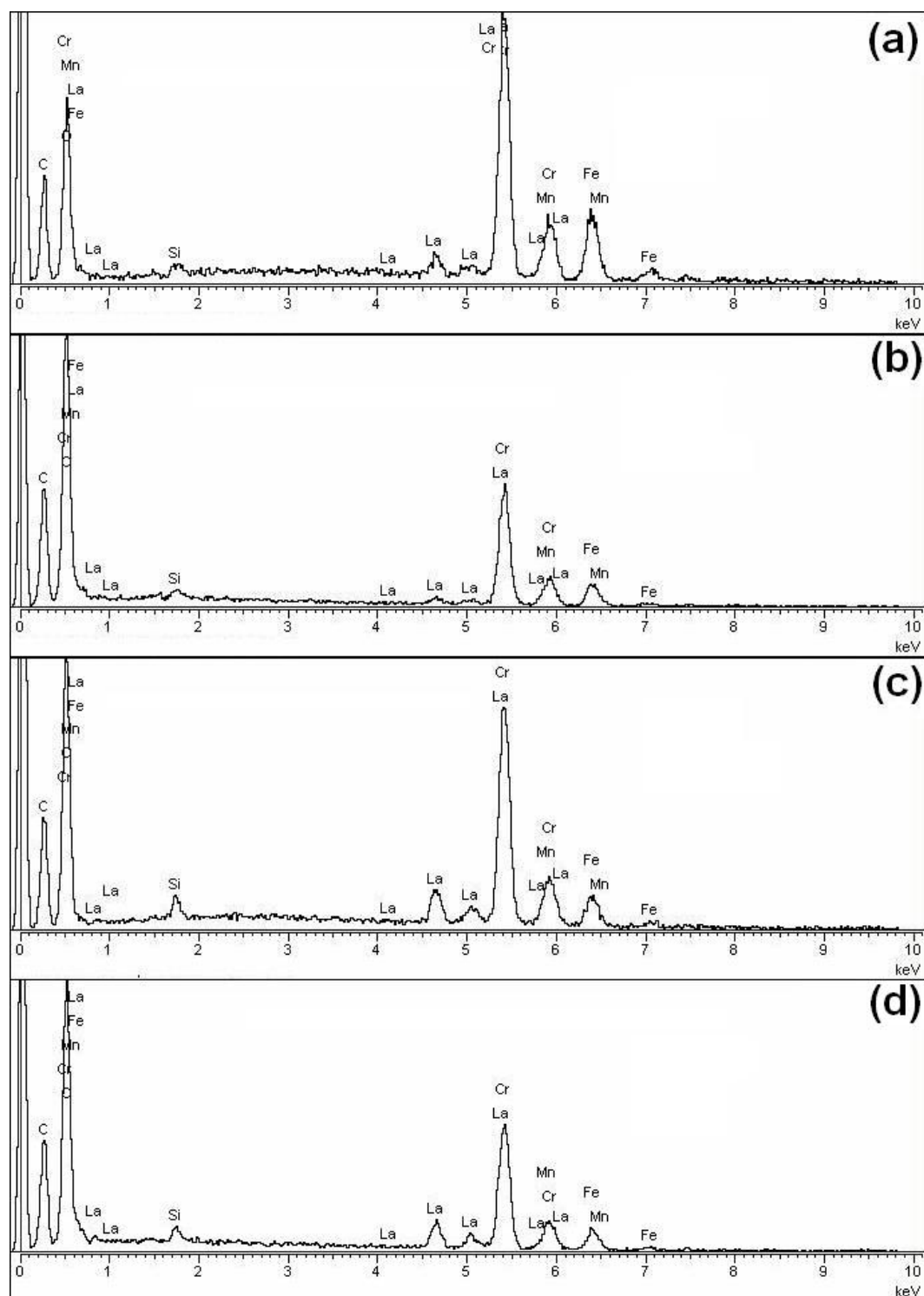


Figure E-26. Analyses EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de *lanthane*, oxydé 30 h, à 900°C.

► La micrographie obtenue sur l'AISI 304 revêtu de **lanthane**, après 90 heures d'oxydation sous air à 900°C est présentée sur la figure E-27.

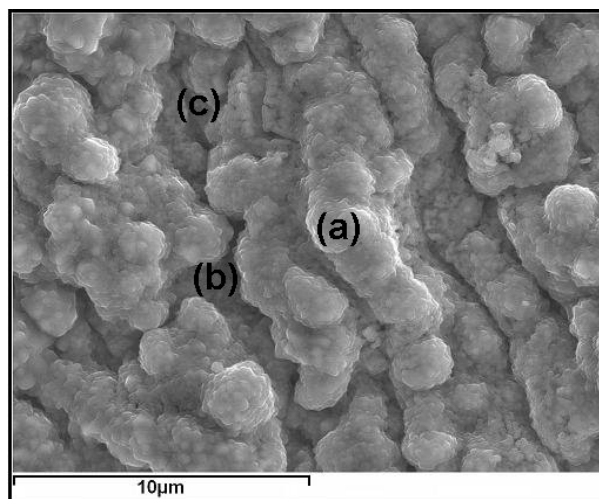


Figure E-27. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **lanthane** après **90 heures** d'oxydation sous air à **900°C**.

La micrographie (figure E-27) montre que la couche se présente sous la forme de **convolutions** très prononcées. Les analyses EDS de la figure E-28 montrent la présence du chrome du lanthane et du manganèse ce qui correspond à la présence des oxydes LaCrO_3 ; Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Le **lanthane** semble d'autant **plus présent** sur les spectres que l'analyse est faite **aux creux des convolutions** (figure E-28 (c)). Ceci confirme que l'oxyde LaCrO_3 se situe à l'interface métal /oxyde.

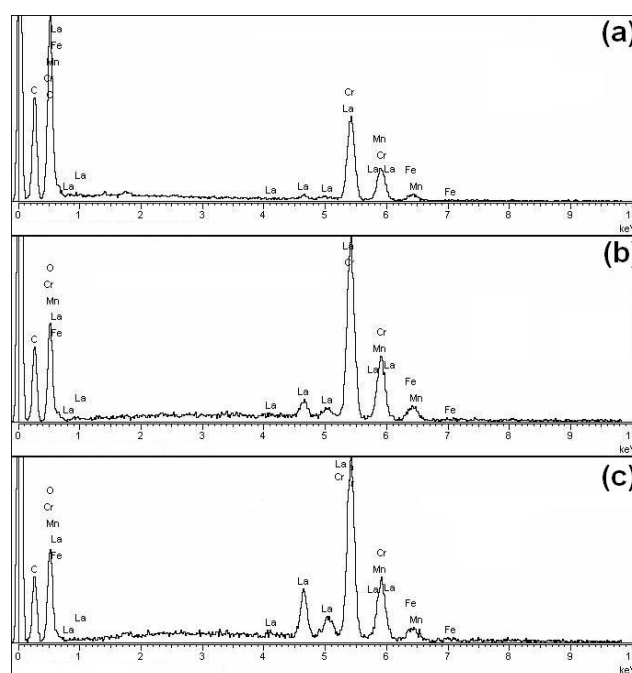


Figure E-28. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **lanthane** oxydé pendant **90 h**, à **900°C**.

► La micrographie obtenue sur l'AISI 304 revêtu de **lanthane** après 55 cycles sous air à 900°C est présentée figure E-29.

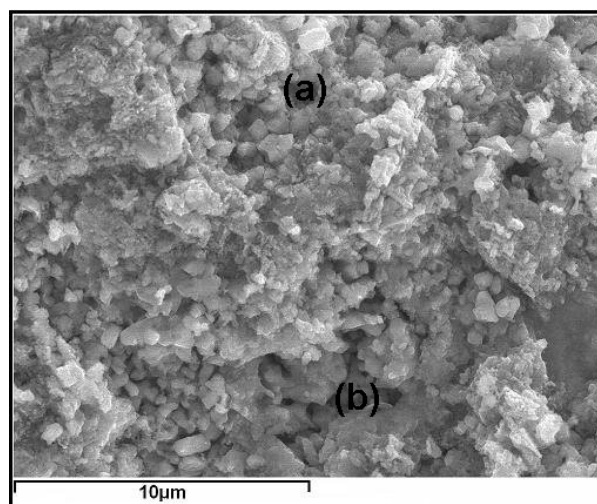


Figure E-29. Micrographie obtenue sur l'acier revêtu du **lanthane** après 55 cycles sous air à **900°C**.

A la suite du cyclage thermique, l'échantillon a subi des décollements de couche et l'analyse porte sur la couche qui reste à la surface. L'analyse élémentaire de la figure E-30 (a et b) ne montre **pas la présence du lanthane**. Le chromite de lanthane a dû quitter la surface de l'échantillon avec des parties de couche décollées à la faveur des cycles successifs. La proportion importante de chrome et de fer oxydé permet d'envisager la présence majoritaire du **chromite de fer**. La présence de petits pics de nickel indique que la couche d'oxyde qui reste à la surface est suffisamment fine pour que le métal sous-jacent soit analysé.

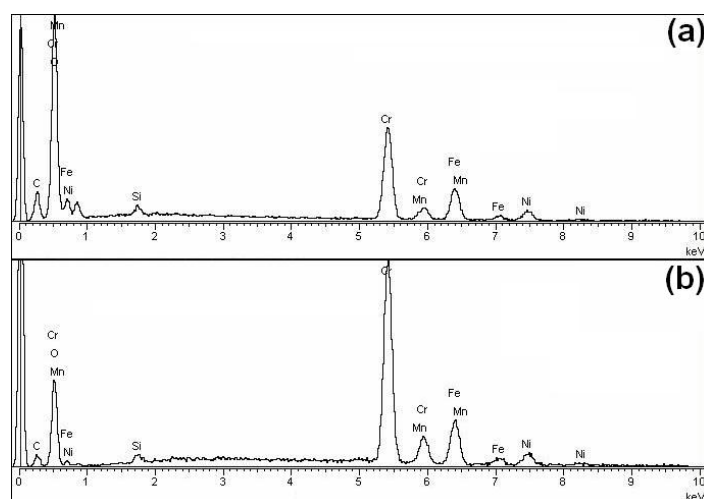


Figure E-30. Analyse élémentaire obtenue sur la surface du 304 revêtu de **lanthane** après 55 cycles, sous air, à **900°C**.

c- L'acier AISI 304 revêtu de cérium (900°C) :

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de cérium après 30 heures d'oxydation sous air à 900°C se trouve figure E-31.

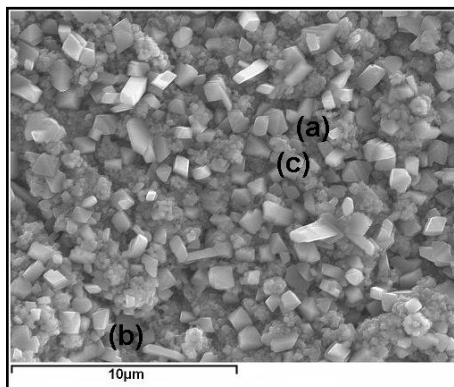


Figure E-31. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de cérium après 30 heures d'oxydation sous air à 900°C

La surface de la couche d'oxyde est recouverte de petits grains (1µm) cubiques ou octaédriques. La **couche** est **adhérente**. L'analyse ponctuelle de surface (figure E-32) montre une **légère présence de cérium**. L'oxyde CeO_2 était bien détecté en DRX *in situ* (figure D-12). Les grains pyramidaux qui émergent de la couche sont principalement constitués de chrome et de manganèse ce qui correspond à la formation de Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (figure E-32). La couche est suffisamment épaisse pour que les pics de fer et nickel ne soit pas visible sur les spectres de la figure E-32.

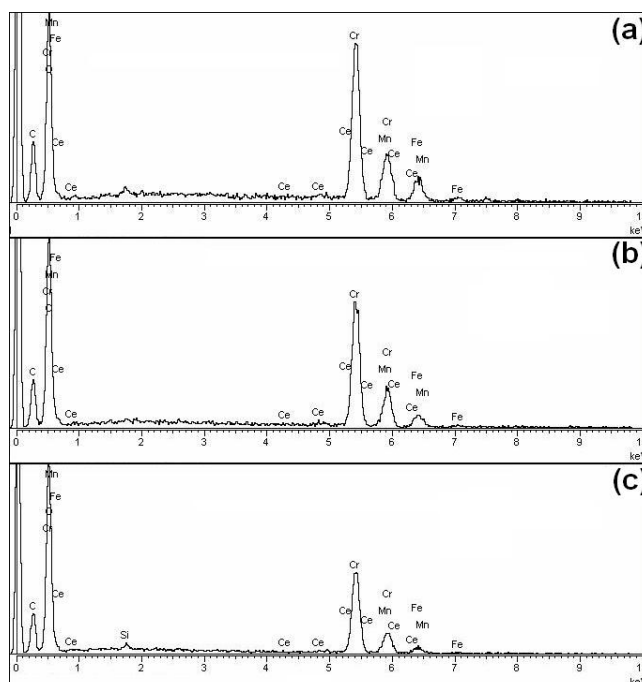


Figure E2-32. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de cérium, oxydé 30 h sous air, à 900°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **cérium** après **100 heures** d'oxydation sous air à **900°C** figure E2-32.

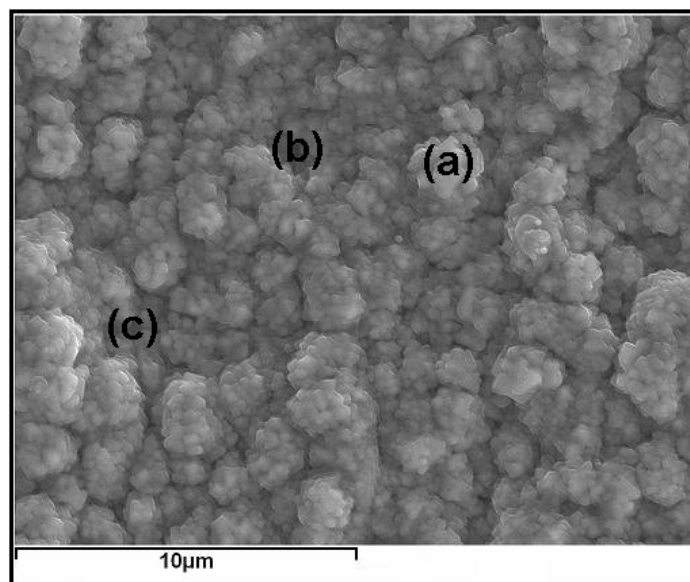


Figure E2-32. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **cérium** après **100 heures** d'oxydation, sous air, à **900°C**.

Comme observé à 800°C, à 900°C la surface de la couche d'oxyde est recouverte de grains plus petits après 100 heures d'oxydation que ceux observés après 30 heures d'oxydation (Figure E2-31). La couche est adhérente. L'analyse ponctuelle de surface (figure E2-33) ne montre **pas la présence du cérium**. En DRX la figure D-20 ne montrait pas non plus la présence du CeO_2 . La couche est principalement constituée de chrome et de manganèse témoins de la formation de Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (figure E2-33). L'absence des pics de fer et de nickel indique que la couche d'oxyde est suffisamment épaisse pour que le métal sous-jacent soit masqué lors de l'analyse et confirme qu'il n'y **pas eu de décollement de couche**.

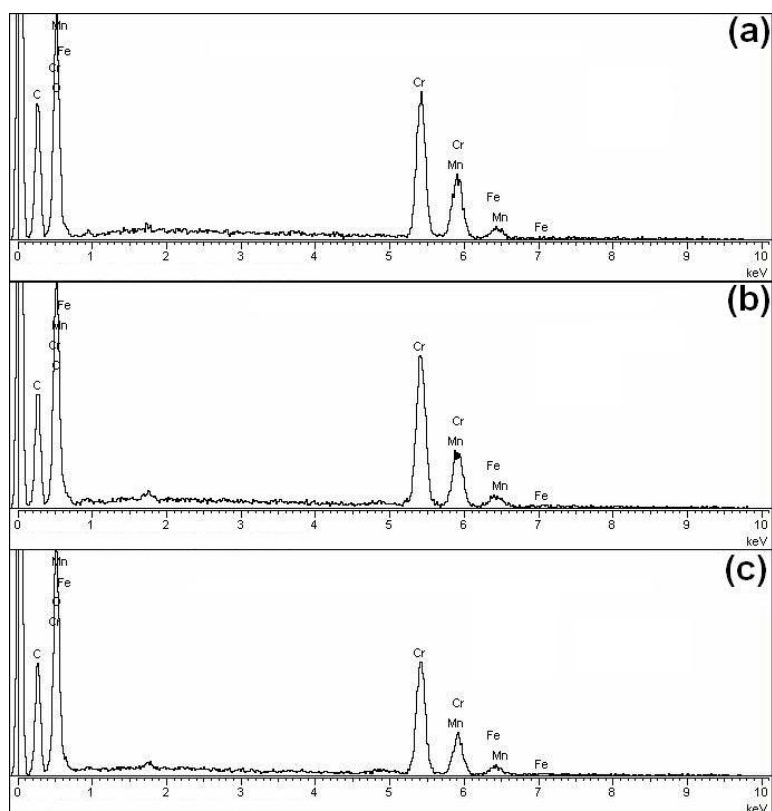


Figure E2-33. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier revêtu de **cérium** oxydé **100h**, sous air, à **900°C**.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu **cérium** en condition cyclique sous air à 900°C (après 55 cycles) est proposée figure E2-34.

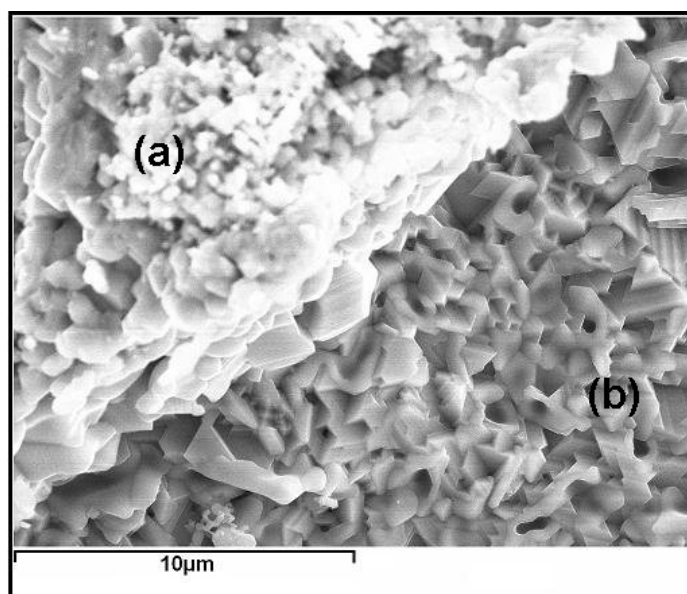


Figure E2-36. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu **cérium** en condition **cyclique** (55 cycles) sous air à **900°C**.

Lors du cyclage, des décollements de couche ont eu lieu. Sur la couche d'oxyde qui reste à la surface, l'analyse élémentaire de la figure E2-35 montre la présence du fer, du chrome, et du nickel. La proportion importante du fer et du chrome oxydé permet d'envisager la présence de FeCr_2O_4 . La présence des petits pics du nickel indique que la couche d'oxyde restante est relativement fine. Après 55 cycles, on ne retrouve **plus la trace du cérium** qui étant localisé à l'interface externe a dû se décoller avec les morceaux de couche.

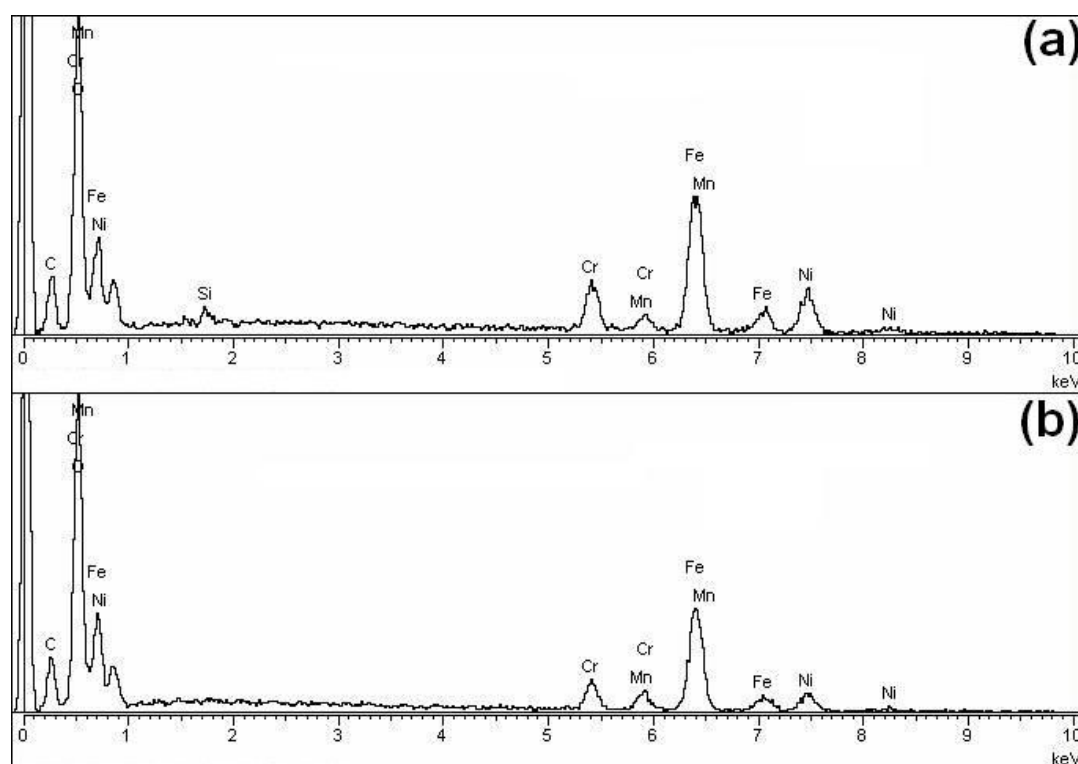


Figure E2-35. Analyse EDS de la surface de l'acier AISI 304 revêtu de **cérium** en condition d'oxydation cyclique (après 55 cycles), sous air, à 900°C.

E.3. Oxydation à 1000°C.

E.3.1- L'acier AISI 304 brut :

► La micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 brut, après 24 heures d'oxydation sous air à 1000°C est présentée figure E2-36.

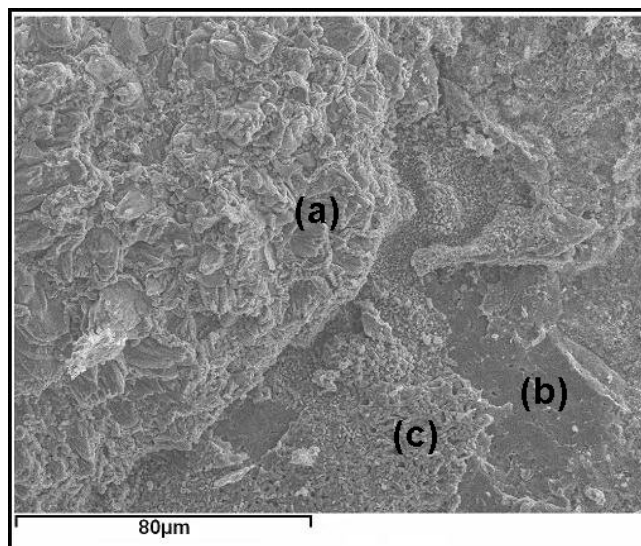


Figure E2-36. Micrographie obtenue sur la surface l'acier brut après 24 heures d'oxydation sous air à 1000°C.

Sur la figure E2-36, nous notons la présence d'une couche d'oxyde formée de petits grains avec des zones ayant subi des décollements et des gros nodules d'oxyde de plus de 100 µm de diamètre. L'analyse élémentaire d'un **gros nodule** montre que le fer est le seul élément métallique présent sous la forme d'oxyde Fe_2O_3 (figure E2-37 (a)). A côté des nodules, la surface montre une présence importante du fer en compagnie d'un peu de chrome et une absence de nickel (figure E2-37 (b)). La couche à petits grains restant à la surface est riche en chrome et en fer ce qui correspond probablement à la phase FeCr_2O_4 (figure E2-37 (c)).

Contrairement à ce qui est obtenu à 900°C le spinelle $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ ne semble **pas** être **présent** sur la surface de l'échantillon oxydé à 1000°C **après retour à température ambiante**. La **couche contenant le chromite de manganèse s'est décollée** lors du refroidissement. Les nodules formés à 900°C étaient riches en chrome et en fer alors qu'à 1000°C seul le fer est observé en surface.

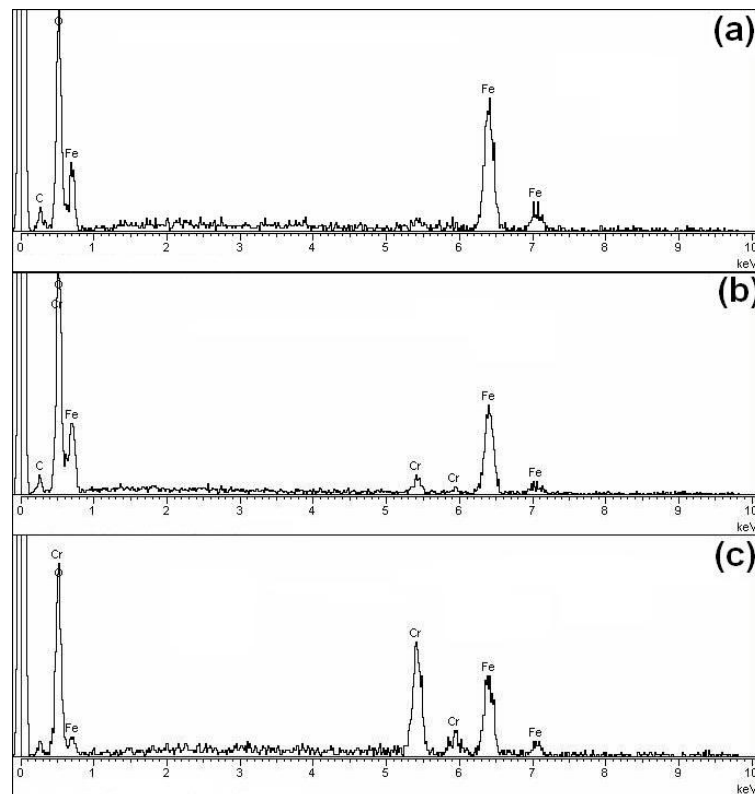


Figure E2-37. Analyses EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 brut après 24 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 brut après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C est proposée figure E2-38.

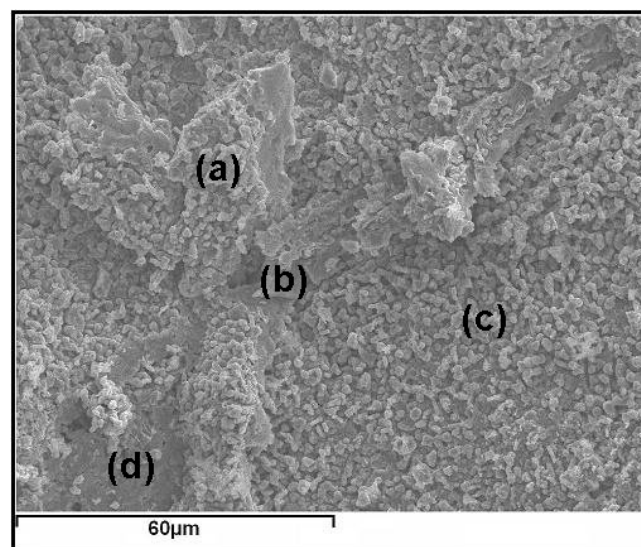


Figure E2-38. Micrographie obtenue sur la surface l'acier brut après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C.

La figure E2-38 expose l'état de surface de l'échantillon après retour à l'ambiante. Lors du refroidissement, la couche la plus externe qui était à la surface de l'échantillon s'est décollée. Sur la couche restante, on note la présence d'oxyde formé de petits grains. Les analyses élémentaires de la couche adhérente figure E-39 montrent la présence simultanée du fer et du chrome sur toute la surface. Ceci correspond à l'apparition des phases Cr_2O_3 et FeCr_2O_4 . Contrairement à ce qui est obtenu à 900°C , le spinelle $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ semble être peu présent sur la surface de l'échantillon oxydé à 1000°C car la partie externe de la couche s'est décollée.

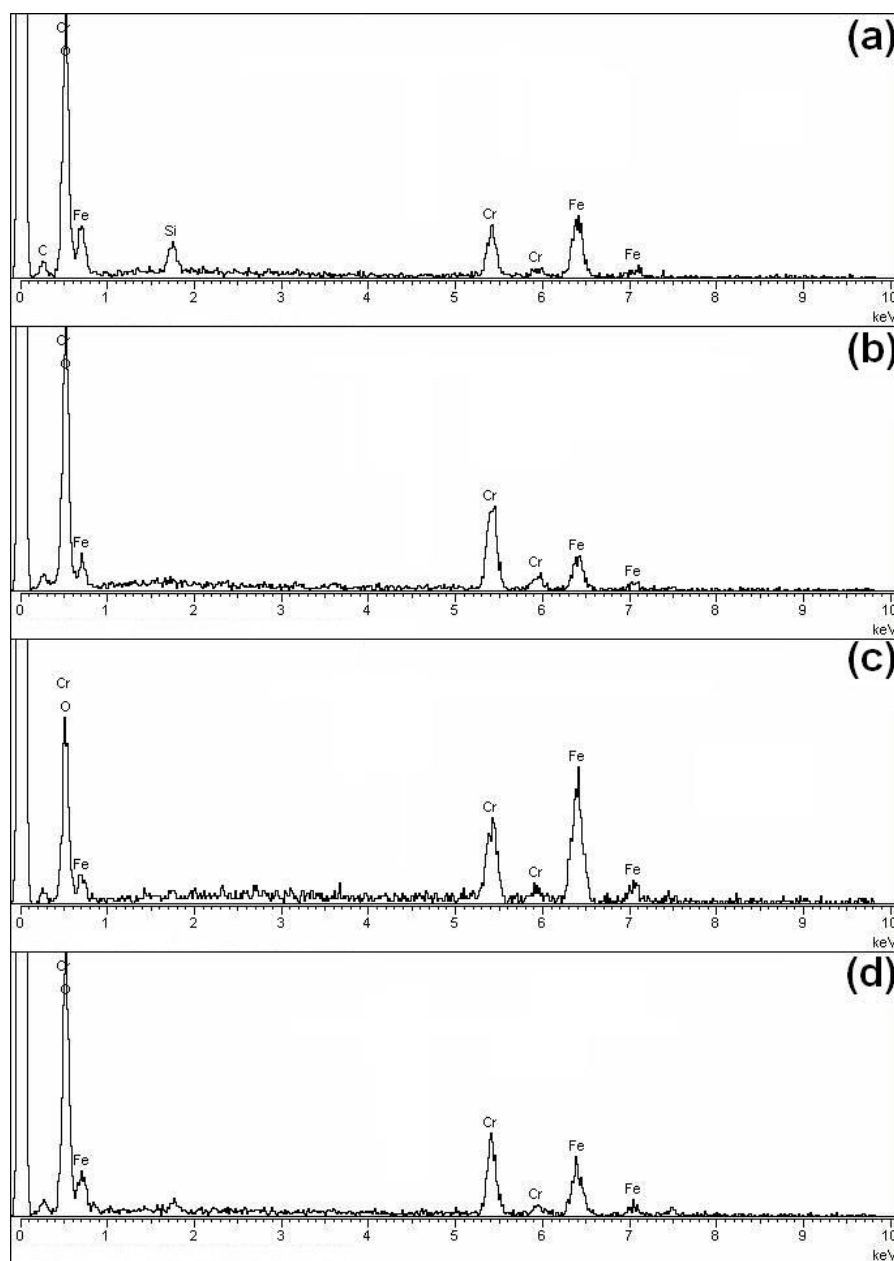


Figure E2-39. Analyses EDS de la surface de la couche formée sur l'acier **brut** après **100 heures d'oxydation, sous, air à 1000°C .**

► La micrographie obtenue sur une **coupe transversale** de l'acier brut après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C est proposée figure E2-40.

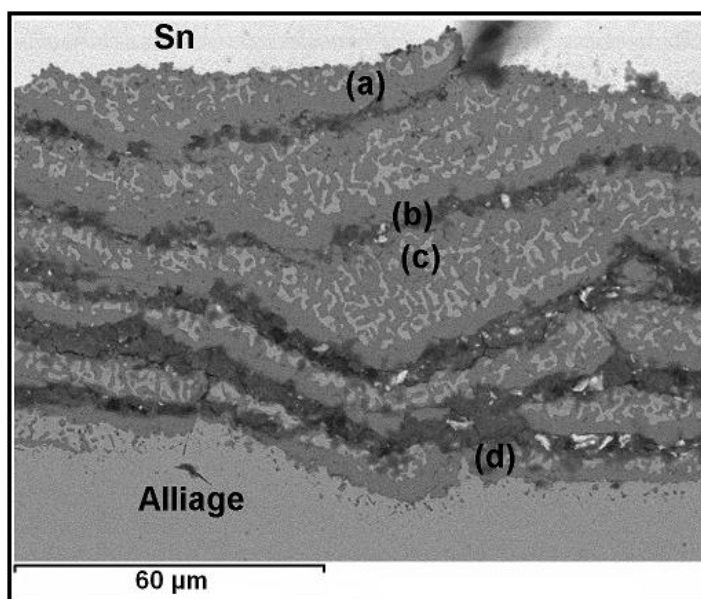


Figure E2-40. Micrographie obtenue sur une coupe transversale de la couche interne formée sur l'acier après 100 h d'oxydation sous air à 1000°C.

La couche interne formée à 1000°C se présente sous forme de **strates**. Les analyses EDS des figures E2-41, E2-42 et E2-43 montrent que les strates s'organisent suivant la composition chimique de la couche d'oxyde. Sur la micrographie MEB, en électrons secondaires, les bandes les plus noires contiennent principalement du silicium. Les zones grises renferment les éléments oxygène chrome, fer et manganèse. Les taches les plus claires sont les plus riches en **nickel** et les plus pauvres en oxygène ce qui correspond à des particules métalliques peu oxydées.

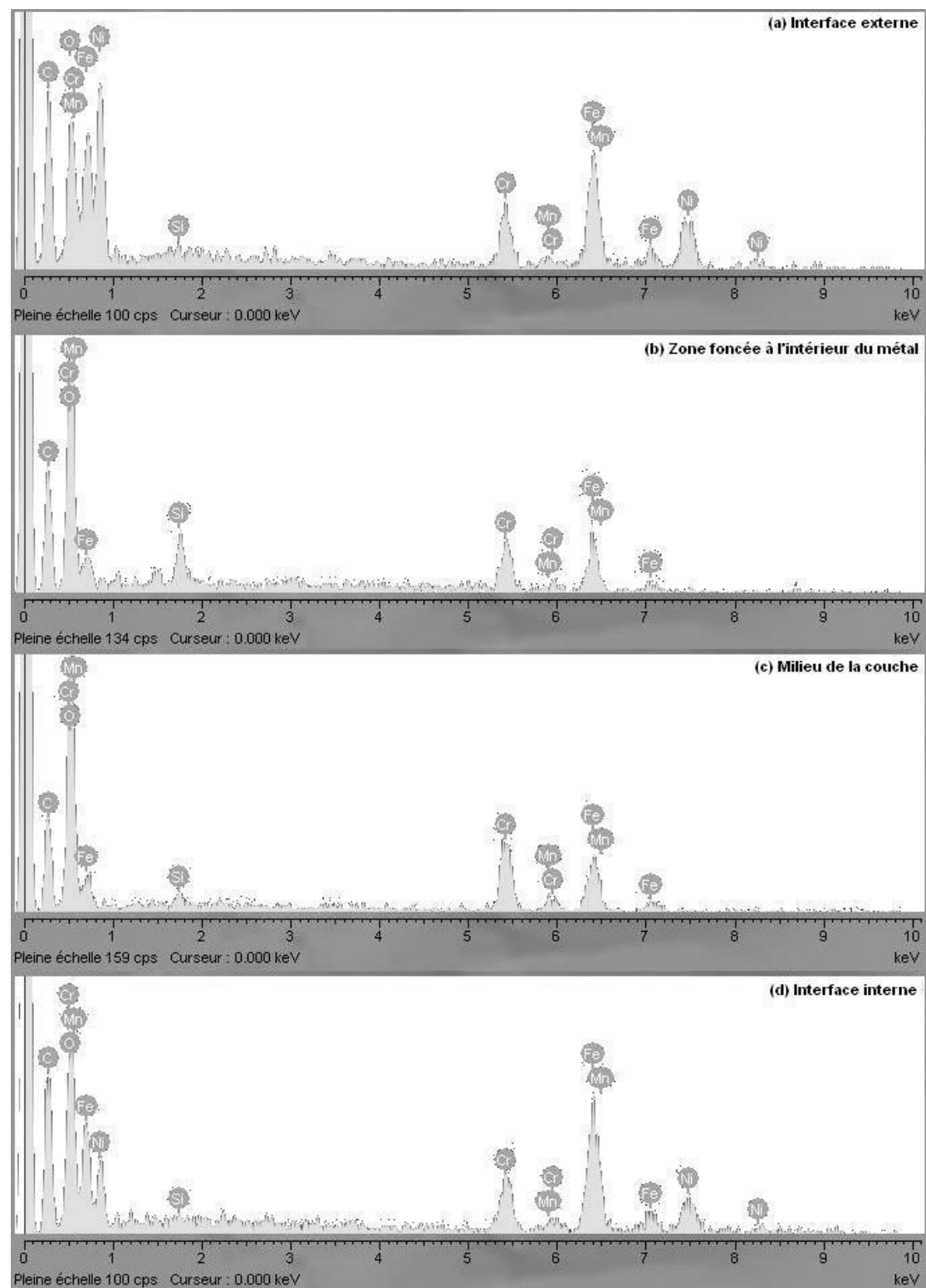


Figure E2-41. Analyses EDS de la coupe transversale formée sur l'acier AISI 304 brut après 100h d'oxydation sous air à 1000°C.

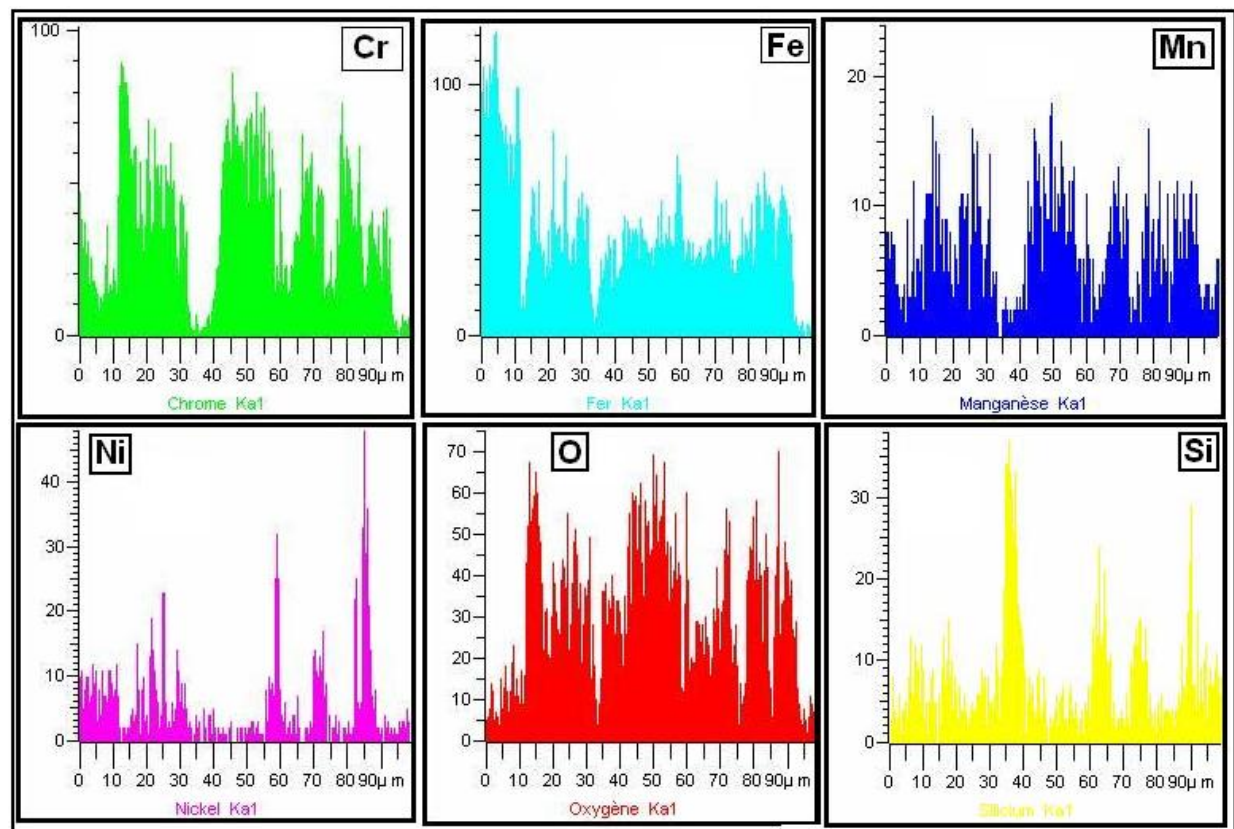
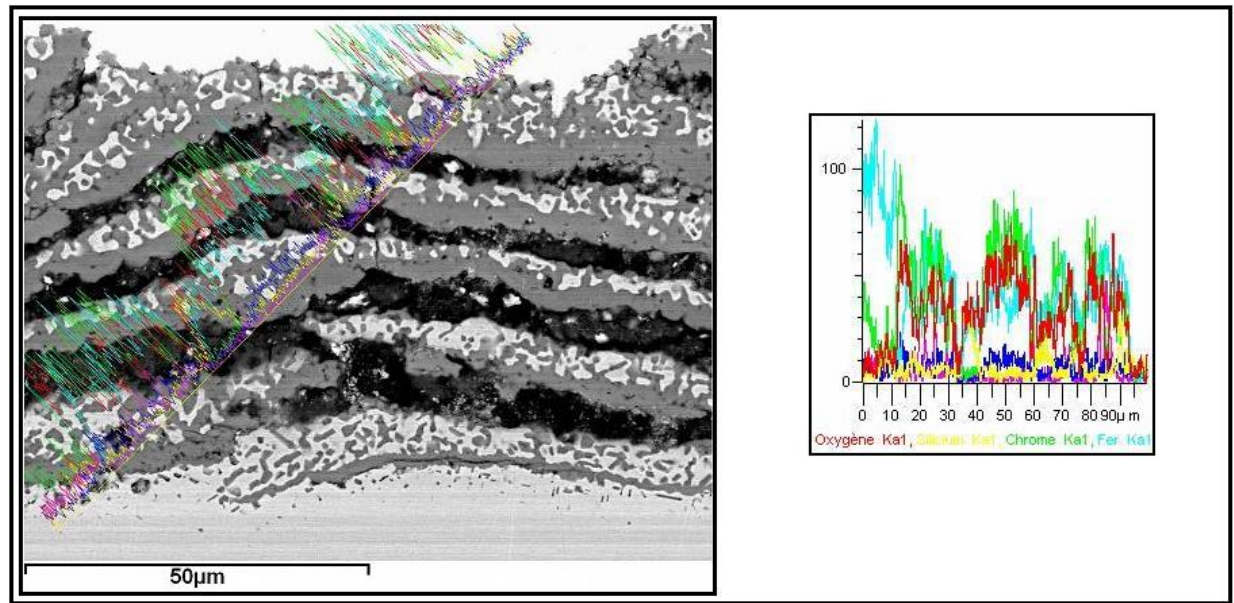


Figure E2-42. Profils de concentration des éléments de la couche interne formée sur un échantillon d'acier AISI 304 **brut** préalablement oxydé à 1000°C pendant 100h.

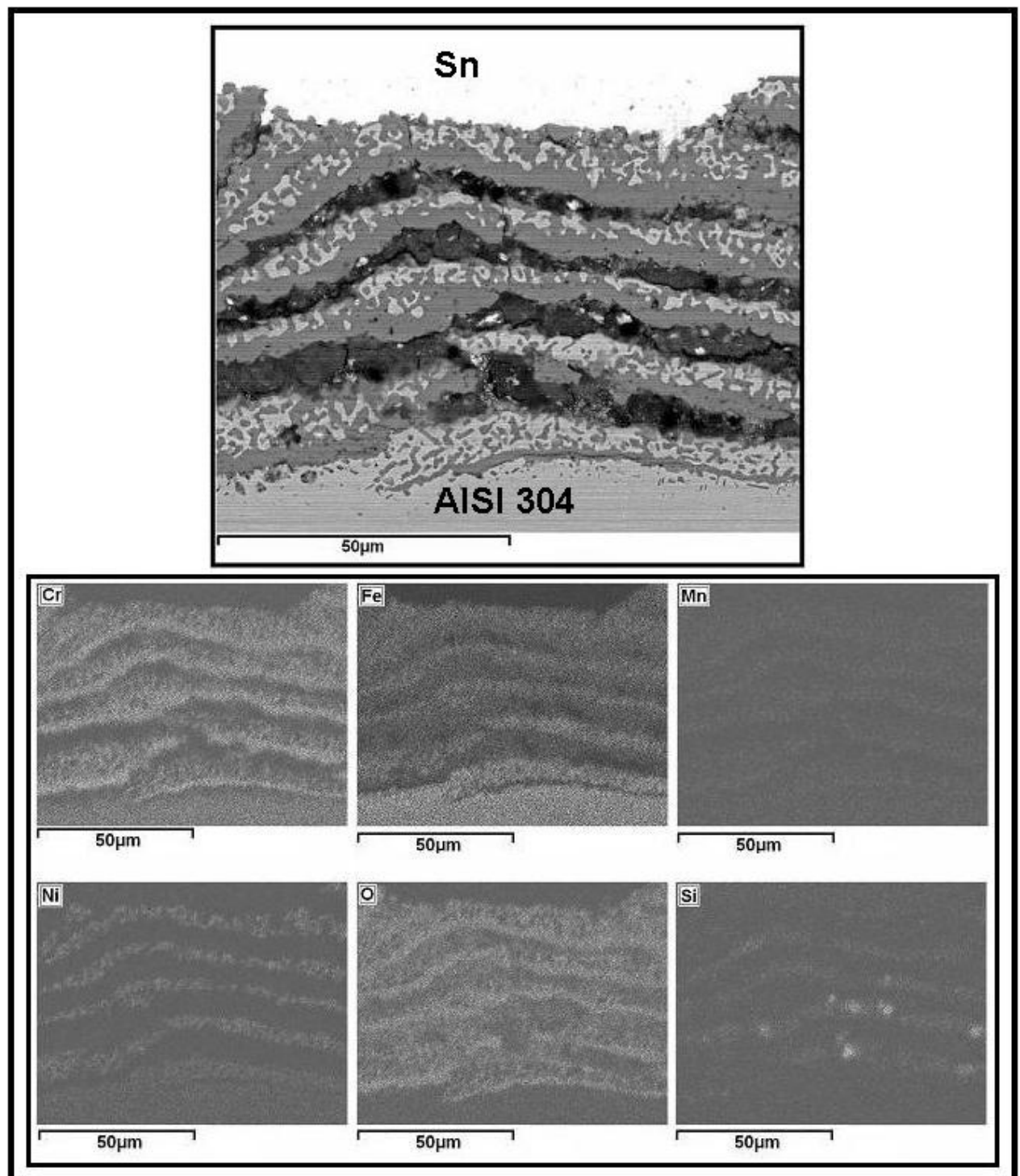


Figure E-43. *Cartographie X des éléments de la couche interne formée sur un échantillon d'acier brut préalablement oxydé à 1000°C pendant 100 heures.*

► La micrographie obtenue sur la surface l'acier AISI 304 brut après **21 cycles** d'oxydation, sous air, à 1000°C est proposée figure E-44.

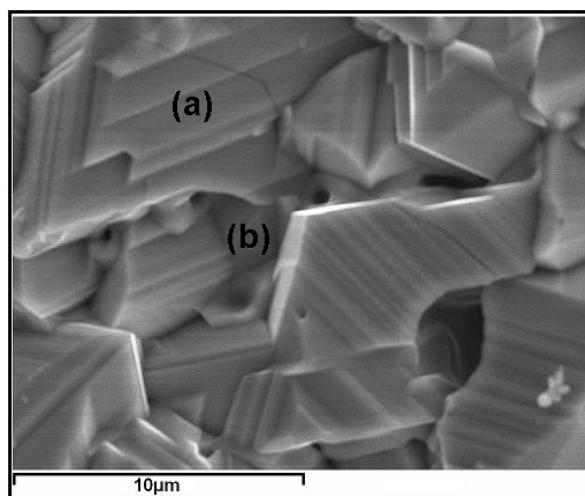


Figure E2-44. Micrographie obtenue sur la surface sur l'acier **brut** en condition cyclique (**21 cycles**), sous air, à **1000°C**.

L'analyse élémentaire de l'oxyde, restant à la surface après le cyclage, montre la présence des éléments fer, nickel et chrome (figure E2-45). La proportion importante du fer oxydé permet d'envisager la présence de l'hématite Fe_2O_3 et FeCr_2O_4 . La couche d'oxyde restante contient aussi du nickel. Les résultats cinétiques ont montré que la courbe de perte de masse a atteint un palier horizontal après 14 cycles. La perte de masse est telle que toute l'épaisseur de l'échantillon a été oxydée. A ce stade il ne reste plus de métal **oxydable** dans l'échantillon. Le nickel doit donc être **contenu dans la couche d'oxydes**, soit à l'état métallique comme nous l'avons observé sur les coupes transversales (fig. E-40 à E43), soit sous forme d'un spinelle NiCr_2O_4 que nous n'avons toutefois pas identifié en DRX.

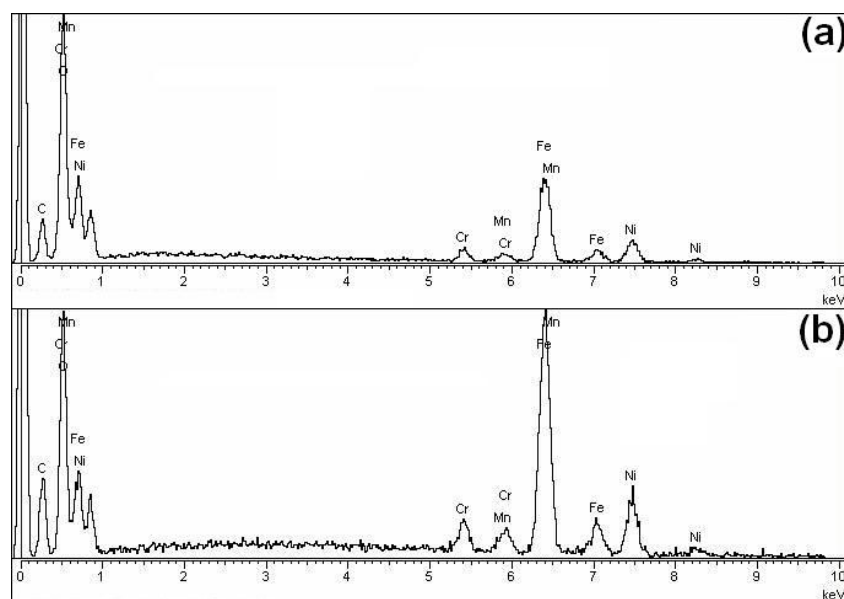


Figure E2-45. Analyses EDS de la surface l'acier AISI 304 **brut** en condition d'oxydation **cyclique** (21 cycles), sous air, à **1000°C**.

E.3.2- L'acier AISI 304 revêtu de lanthane :

► La micrographie obtenue sur l'acier AISI 304 **revêtu de lanthane**, après 30 heures d'oxydation sous air à 1000°C est présentée figure E-46.

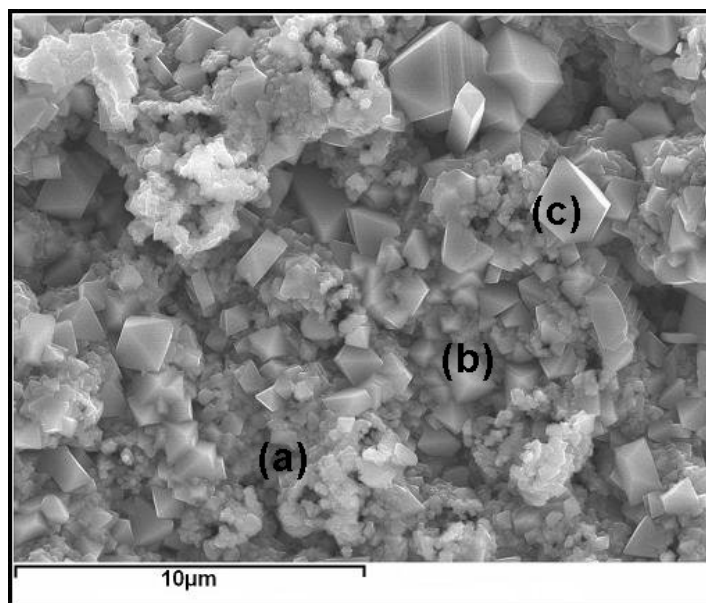


Figure E-46. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane après 30 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C.

La micrographie obtenue sur l'acier revêtu du **lanthane**, après 30 heures d'oxydation sous air à 1000°C ne présente plus uniquement les **convolutions** observées à 900°C, mais aussi des gros cristaux octaédriques. Les analyses EDS de la figure E-47 montrent la présence du lanthane, du chrome et du manganèse ce qui correspond à la croissance des oxydes **LaCrO₃** ; **Cr₂O₃** et **Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄**. La présence du lanthane semble d'autant plus importante que l'analyse est faite dans les creux des **convolutions** (figures E-47 (a)). Ceci indique que le chromite de lanthane se situe à l'interface métal /oxyde. Les grains octaédriques sont uniquement constitués de chrome et de manganèse (Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄).

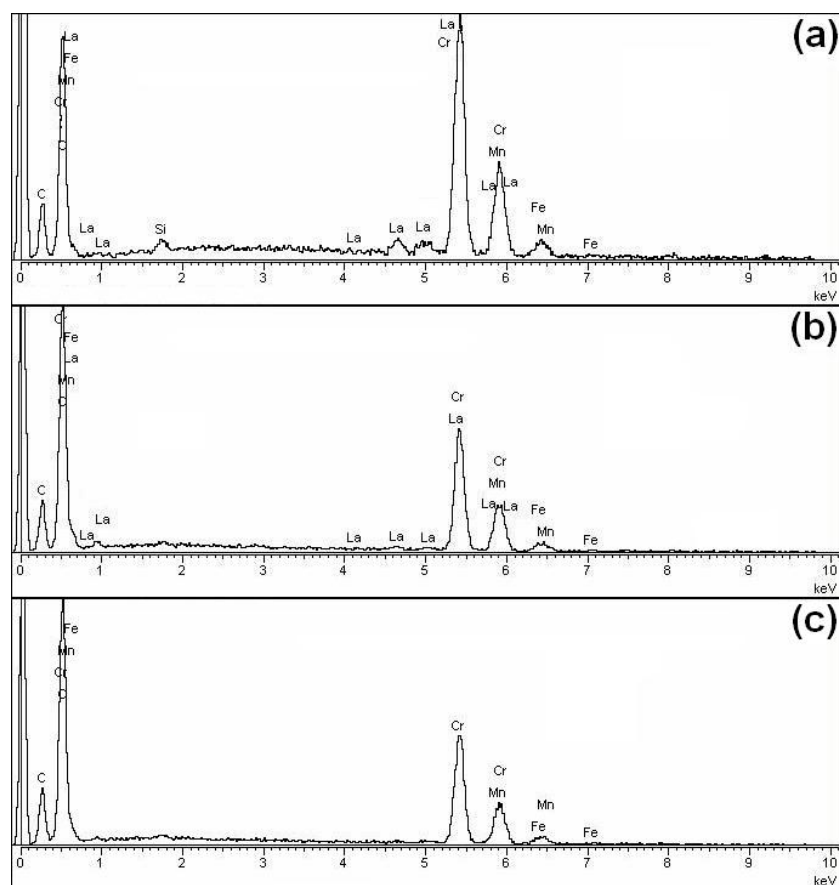


Figure E-47. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **lanthane** après 30 heures d'oxydation sous air à 1000°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **lanthane** après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C, est présentée figure E-48.

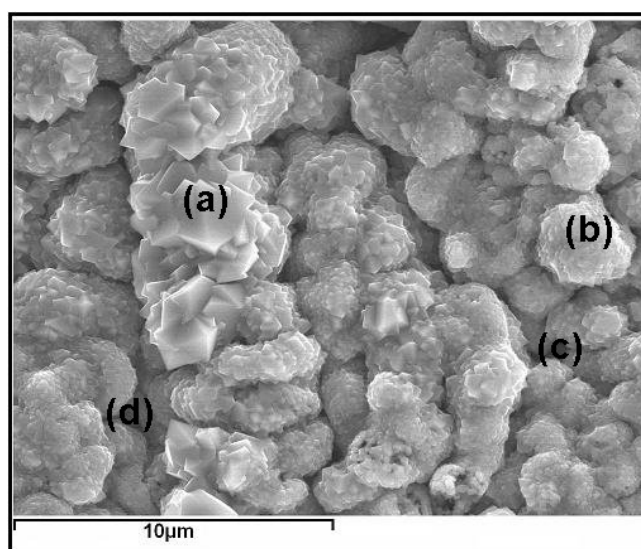


Figure E-48. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de **lanthane** après 100 heures d'oxydation sous air, à 1000°C.

La micrographie obtenue sur l'acier revêtu de **lanthane**, après 100 heures d'oxydation sous air à 1000°C (figure E-48) présente des **convolutions** très prononcées. Il semble que les gros grains, présents après 30 heures d'oxydation, aient été recouverts par des **grains plus fins**. Les analyses EDS de la figure E-49 montrent la présence du chrome du lanthane et du manganèse ce qui correspond à la formation des oxydes **LaCrO₃** ; **Cr₂O₃** et **Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄**. La présence du **lanthane** semble d'autant plus importante que l'analyse est faite **entre** les convolutions (figures E-49 (c) et (d)). Le lanthane est localisé à l'interface métal/oxyde. Sur les sommets des convolutions on retrouve principalement le chromite de manganèse Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (figures E-49 (a) et (b)).

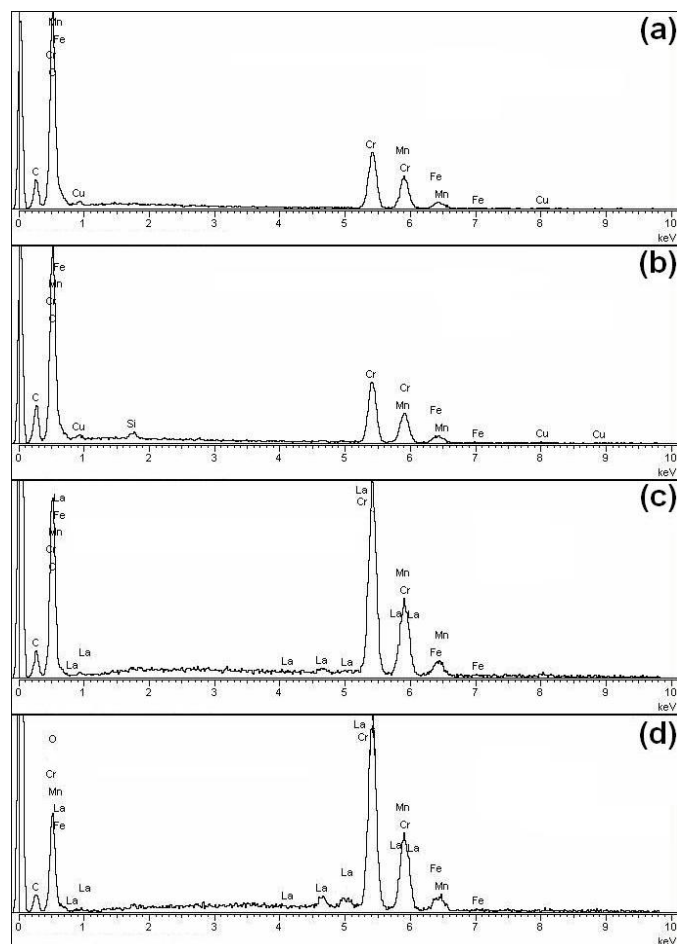


Figure E-49. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **lanthane** après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de lanthane après **21 cycles**, sous air, à **1000°C** est proposée figure E-50.

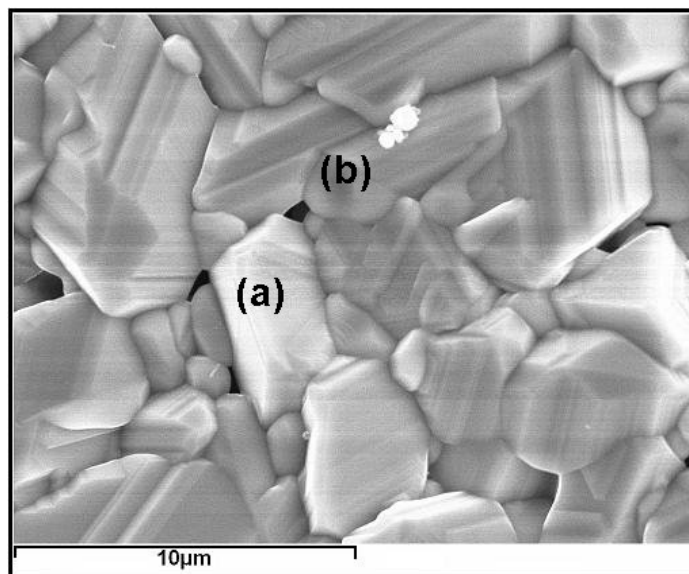


Figure E-50. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane en condition *cyclique* sous air à 1000°C (21 cycles).

L'analyse élémentaire de la figure E-51 ((a) et (b)) ne montre **pas** la présence du lanthane. La proportion importante du fer et du chrome oxydé permet d'envisager la présence de l'hématite Fe_2O_3 et du chromite de fer. La présence de petits pics de nickel indique que des particules métalliques peuvent être analysées dans cette couche.

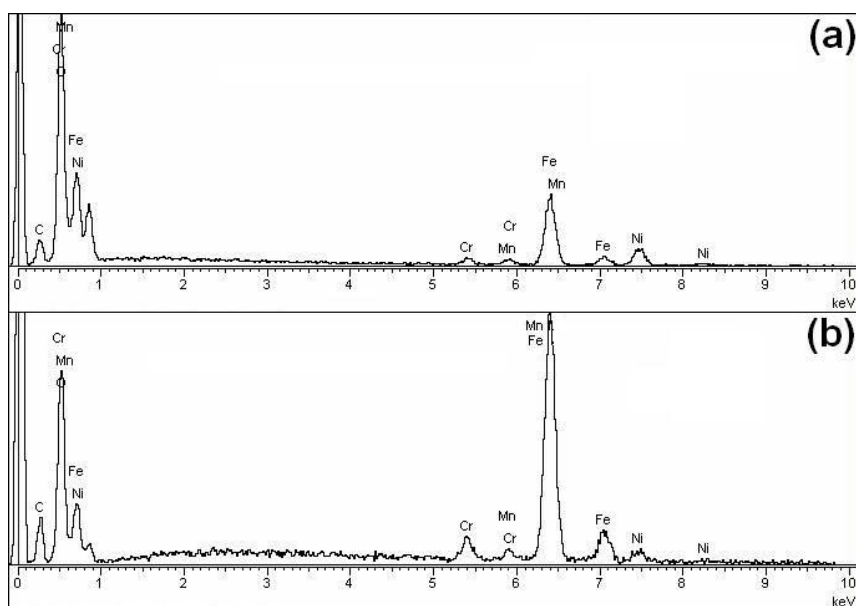


Figure E-51. Analyse EDS de la surface de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane oxydé en condition *cyclique*, sous air, à 1000°C.

E.3.3. Acier revêtu de cérium :

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de cérium après 30 heures d'oxydation sous air à 1000°C est présentée figure E-52.

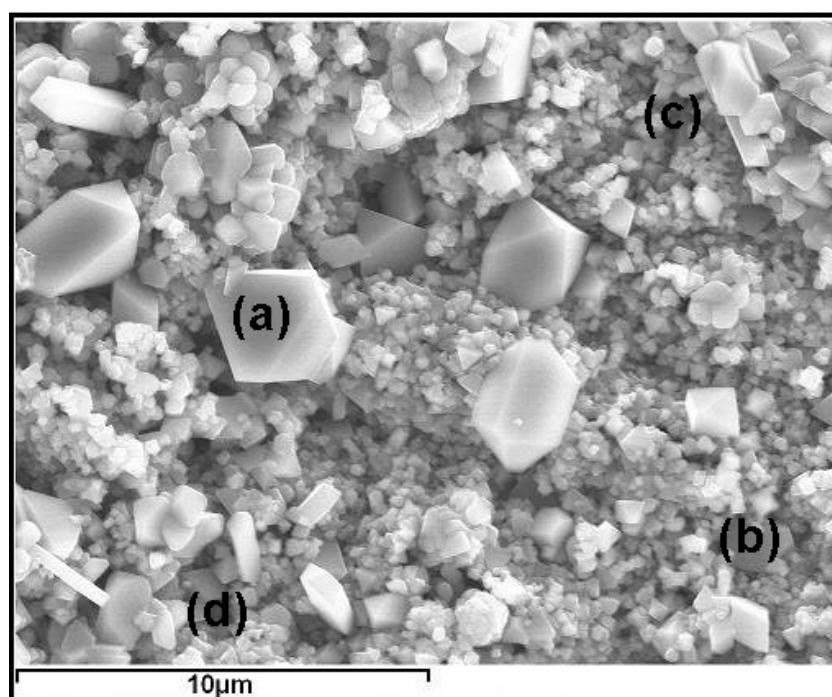


Figure E-52. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de cérium après 30 heures d'oxydation sous air à 1000°C.

La surface de la couche d'oxyde est recouverte de petits grains (moins de 1 µm) et de gros grains octaédriques de 3 à 4 µm. La couche est adhérente. L'analyse ponctuelle de surface (figure E-53 (b) et (d)) montre une légère présence de cérium (CeO_2) (vu en DRX *in situ*). Les grains pyramidaux qui émergent de la couche sont principalement constitués de chrome et de manganèse traduisant la formation de Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (figure E-53).

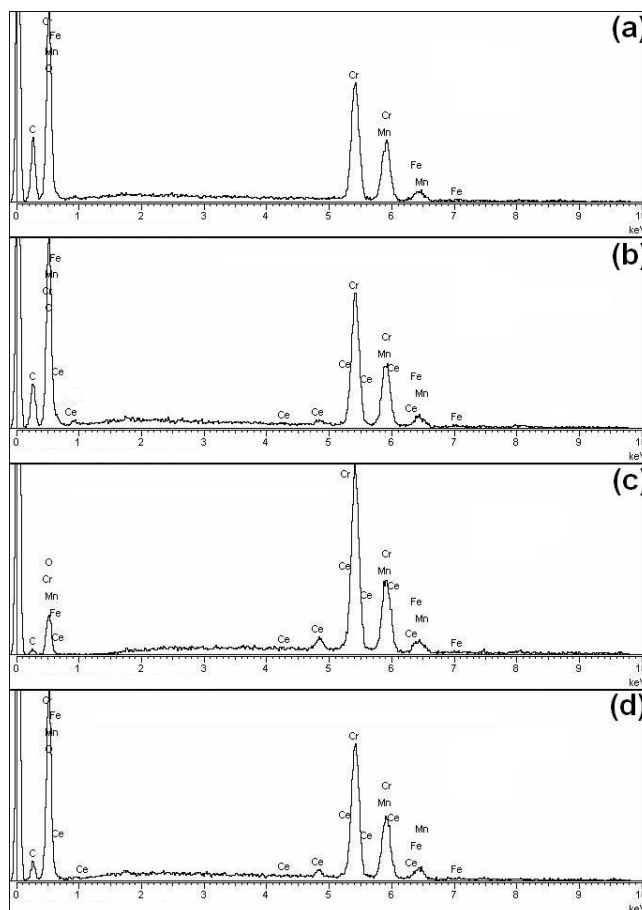


Figure E-53. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier revêtu de cérium, après 30 heures d'oxydation sous air à 1000°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de cérium après 100 heures d'oxydation sous air à 1000°C est présentée figure E-54.

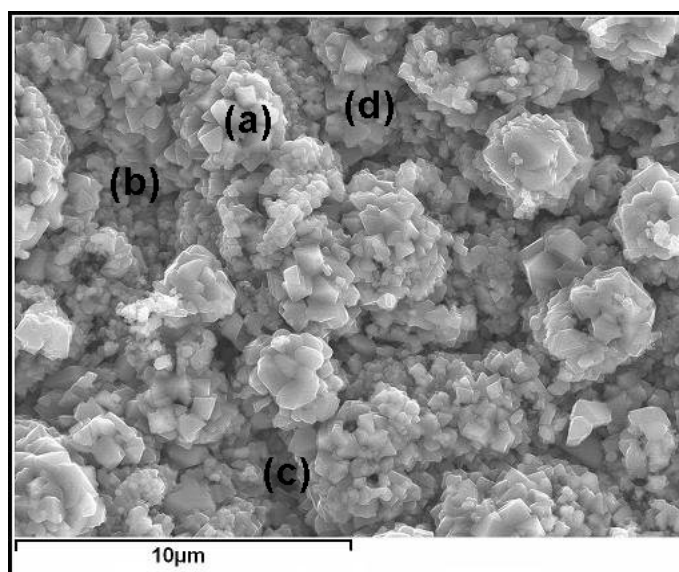


Figure E-54. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de cérium après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C.

Comme observé à 800°C et à 900°C, la surface de la couche d'oxyde est recouverte de **grains plus petits après 100 heures d'oxydation** par rapport à ceux qui sont présents après seulement 30 heures d'oxydation à 1000°C (Figure E-52). La couche externe est adhérente et montre des **convolutions**. L'analyse ponctuelle de surface (figure E-55 (b) et (c)) révèle **la présence de CeO₂**. La couche est principalement constituée de chrome et de manganèse sous forme de Cr₂O₃ et Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (figures E-55). La couche d'oxyde ne présente **pas d'oxydes contenant du fer** dans sa partie superficielle.

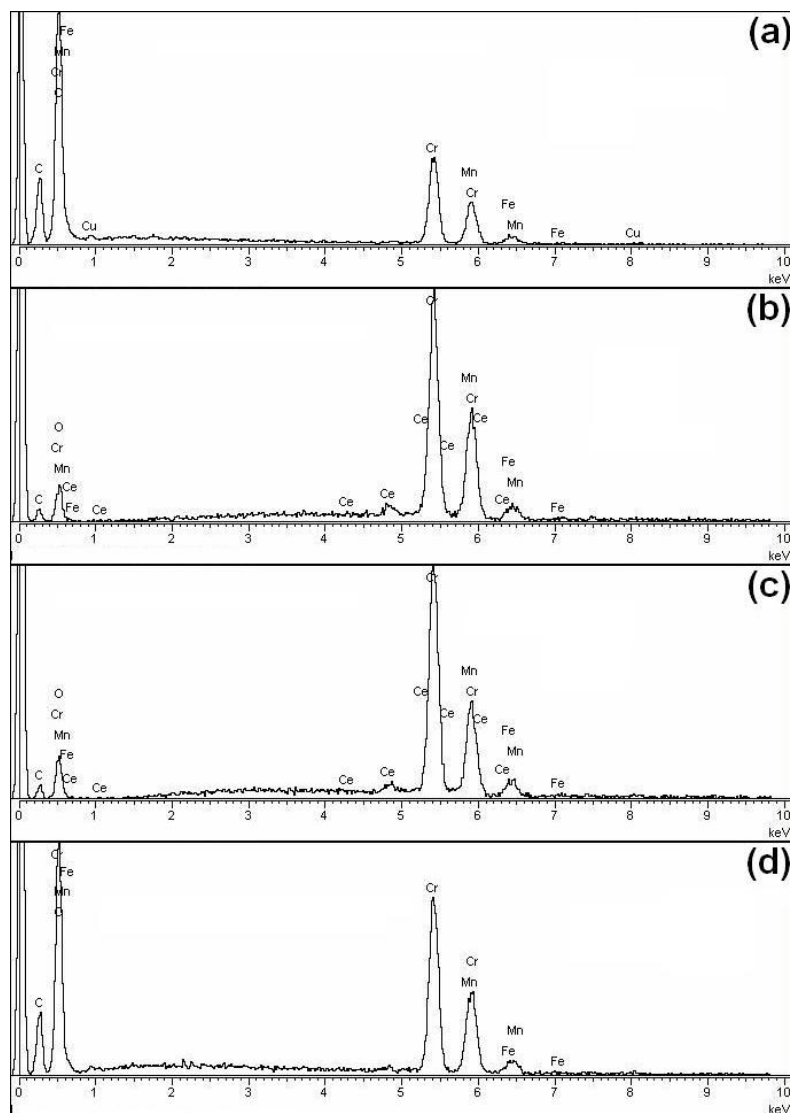


Figure E-55. Analyses EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **cérium**, après 100 heures d'oxydation, sous air, à 1000°C.

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier revêtu de cérium après 21 cycles d'oxydation sous air à 1000°C est présentée sur la figure E-56.

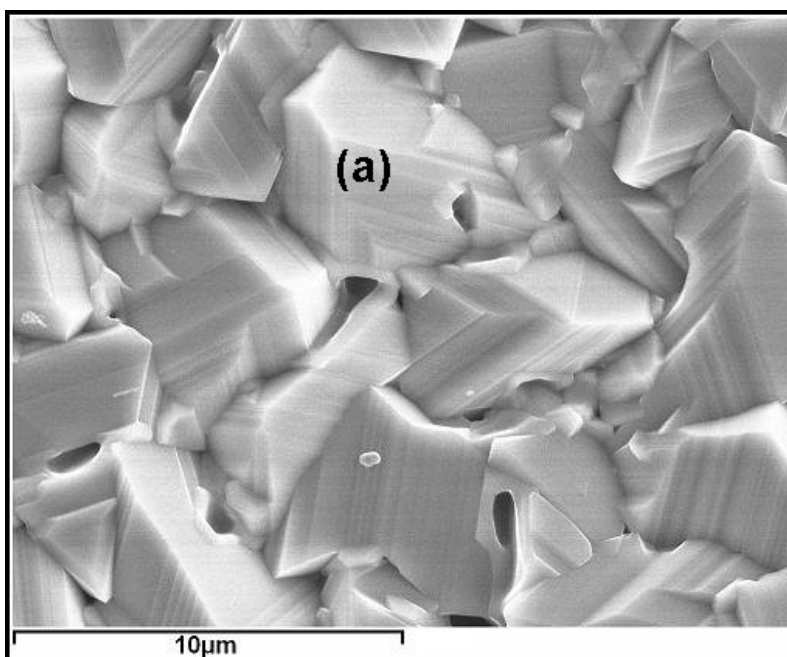


Figure E-56. Micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 304 revêtu de **cérium** en condition **cyclique**, sous air, à **1000°C** (21 cycles)

L'analyse élémentaire de la figure E-57 ne montre **pas** la présence de **cérium** qui a dû quitter la surface avec les particules de couche décollées. La proportion importante du fer et du chrome oxydé permet d'envisager la présence de l'hématite Fe_2O_3 et du chromite de fer. La présence de petits pics de nickel indique que des particules métalliques peuvent être analysées dans cette couche.

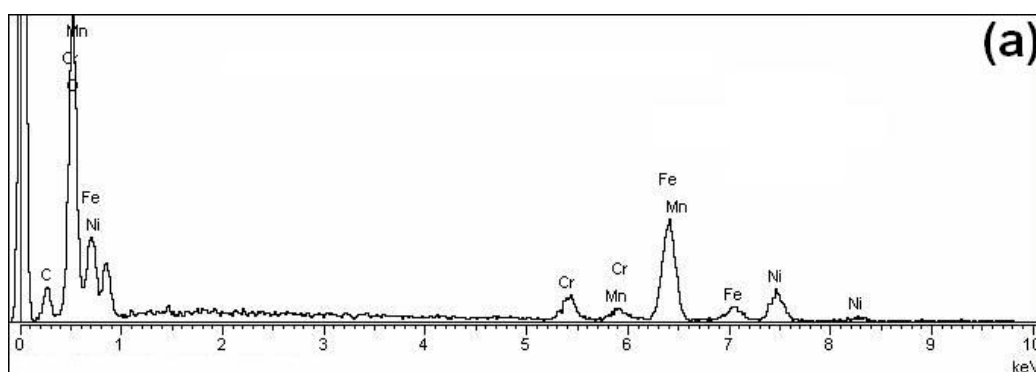


Figure E-57. Analyse EDS de la surface de la couche formée sur l'acier AISI 304 revêtu de **cérium** en condition **cyclique** sous air à **1000°C** (21 cycles).

E.4. Analyse par spectroscopie Infrarouge des oxydes formés à 1000°C sur l'acier AISI 304

A 1000°C, l'étude morphologique montre qu'au cours des 100 heures d'oxydation, la couche d'oxyde est constituée d'une **partie interne adhérente** et d'une **sous-couche externe** qui se décolle **uniquement** au cours du refroidissement.

E.4.1. Analyse de la sous-couche adhérente.

La sous-couche adhérente a été extraite du substrat métallique restant par dissolution du métal à l'aide de la solution de brome alcoolique. Une fois broyée, cette couche a été analysée par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR-TF. Les analyses EDS figure E-39 avaient été réalisées directement sur les substrats, avant dissolution dans la solution alcoolique de Br₂.

E.4.1.1. Analyses par diffraction des rayons X.

L'analyse de la partie de la couche adhérente formée après oxydation isotherme de l'acier AISI 304 durant 100h, est donnée sur la figure E-58. Cette figure montre la présence des oxydes Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (JCPDS 33-0892) et FeCr₂O₄ (JCPDS 34-0140). Le diffractogramme de la couche broyée révèle également la présence de la chromine Cr₂O₃ (JCPDS 38-1479), qui doit se retrouver en faible quantité dans la couche d'oxydes.

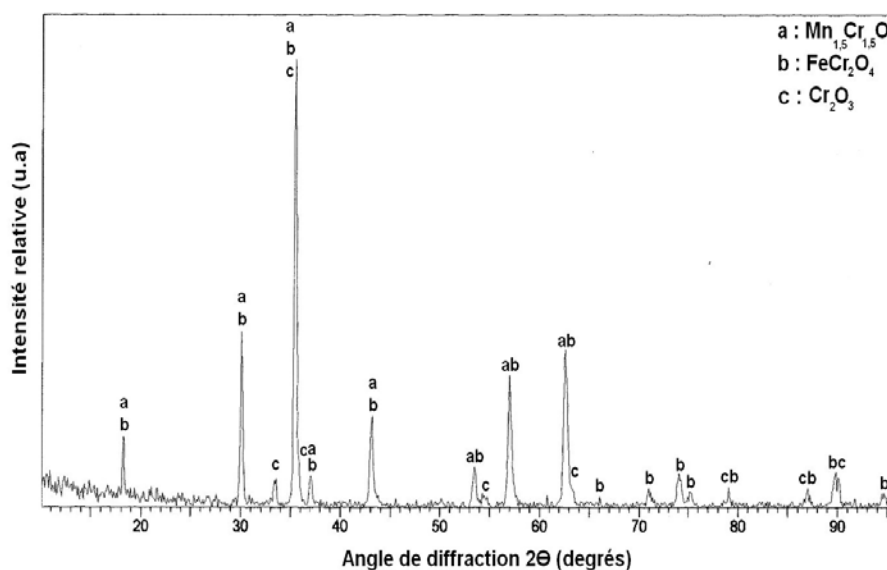


Figure E-58. Diffractogramme de la partie de la couche adhérente récupérée par dissolution du métal avec la solution alcoolique de Br₂.

E.4.1.2. Analyses par spectroscopie IR-TF.

L'analyse IR-TF de la partie de la couche adhérente formée après oxydation isotherme de l'acier durant 100 heures, à 1000°C est donnée sur la figure E-59. Cette figure montre que la spectrométrie IR nous permet de distinguer les deux structures spinelles $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et FeCr_2O_4 qui sont difficilement différentiable par DRX à température ambiante. Par contre, les analyses par IR-TF ne nous permettent pas de mettre en évidence la chromine qui était détectée par DRX. Cette couche contient peu de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.

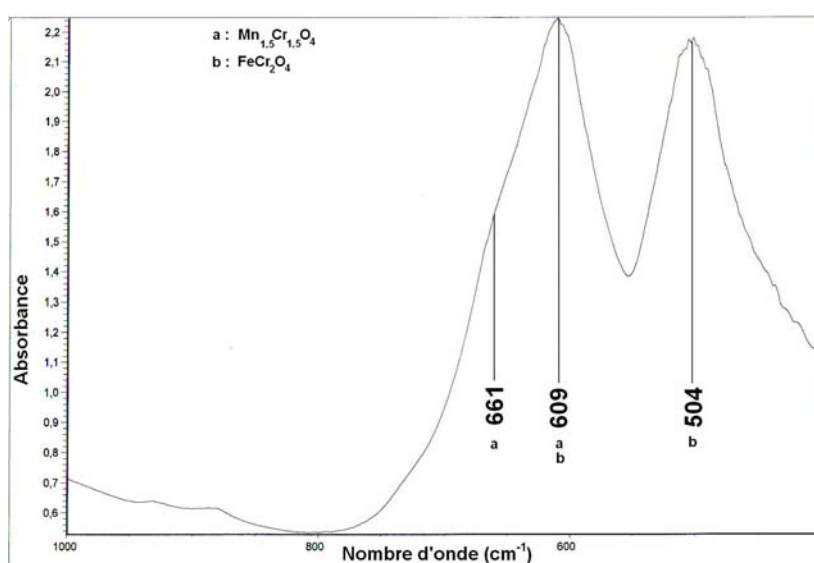


Figure E-59. Spectre IR-TF de la partie de la couche adhérente récupérée par dissolution du métal avec la solution alcoolique de Br_2 .

E.4.2. Analyse de la couche décollée au refroidissement.

E.4.2.1. Analyses par diffraction de rayon X.

L'analyse, de la sous-couche externe naturellement décollée lors de l'oxydation isotherme de l'acier AISI 304 à 1000°C pendant 100h, est donnée sur la figure E-60. Ce diffractogramme montre qu'en plus des deux spinelles $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et FeCr_2O_4 , il apparaît un troisième oxyde, l'hématite Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664).

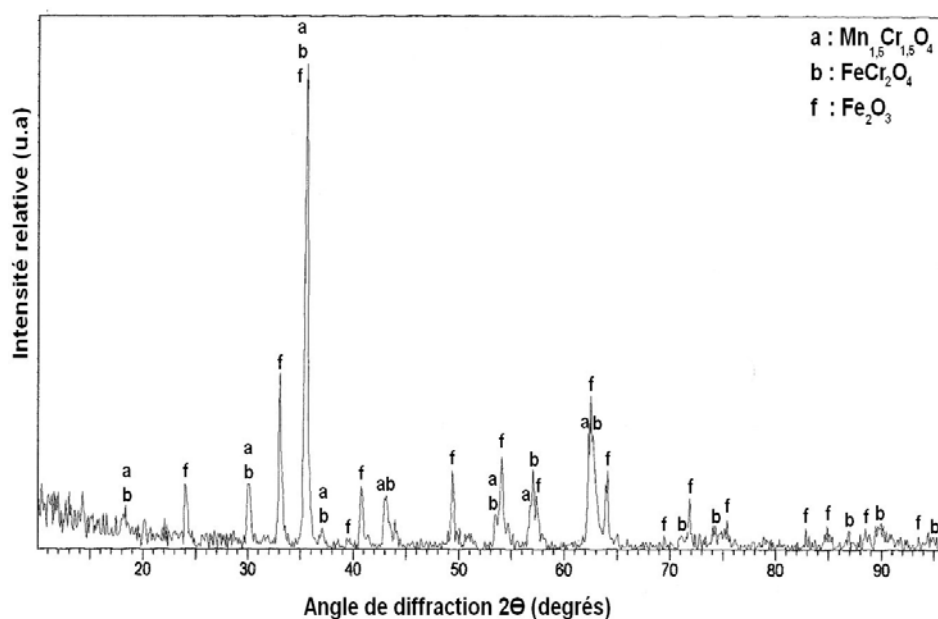


Figure E-60. Diffractogramme de la couche externe décollée lors du refroidissement.

E.4.2.2. Analyse par spectroscopie IR-TF.

L'analyse de la partie de la couche, naturellement décollée après oxydation isotherme est donnée sur la figure E-61. Le spectre IR-TF est très différent de celui obtenu sur la sous-couche adhérente et confirme la présence de FeCr_2O_4 , ainsi que de l'hématite Fe_2O_3 comme cela a été observé par DRX. $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ est très peu présent dans cette sous-couche.

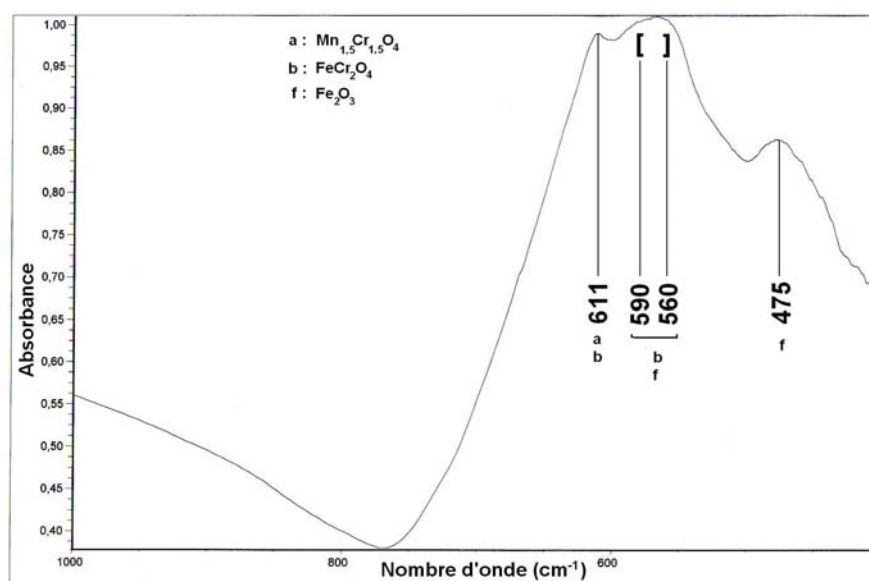


Figure E-61. Analyse IR-TF de la partie de la couche externe, formée à 1000°C sur l'acier AISI 304, et décollée lors du refroidissement.

E.5. Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET) **des oxydes formés à 1000°C sur l'acier AISI 304**

Ces analyses ont été effectuées par S. Chevalier à l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB). Comme pour les analyses IR-TF, les analyses MET ont été réalisées sur des particules de la couche d'oxyde **interne adhérente** et sur des particules d'oxyde de la **sous-couche externe décollée**.

E.5.1. Analyse MET de la sous-couche adhérente.

L'analyse a porté sur plusieurs grains issus du broyage de la couche adhérente.

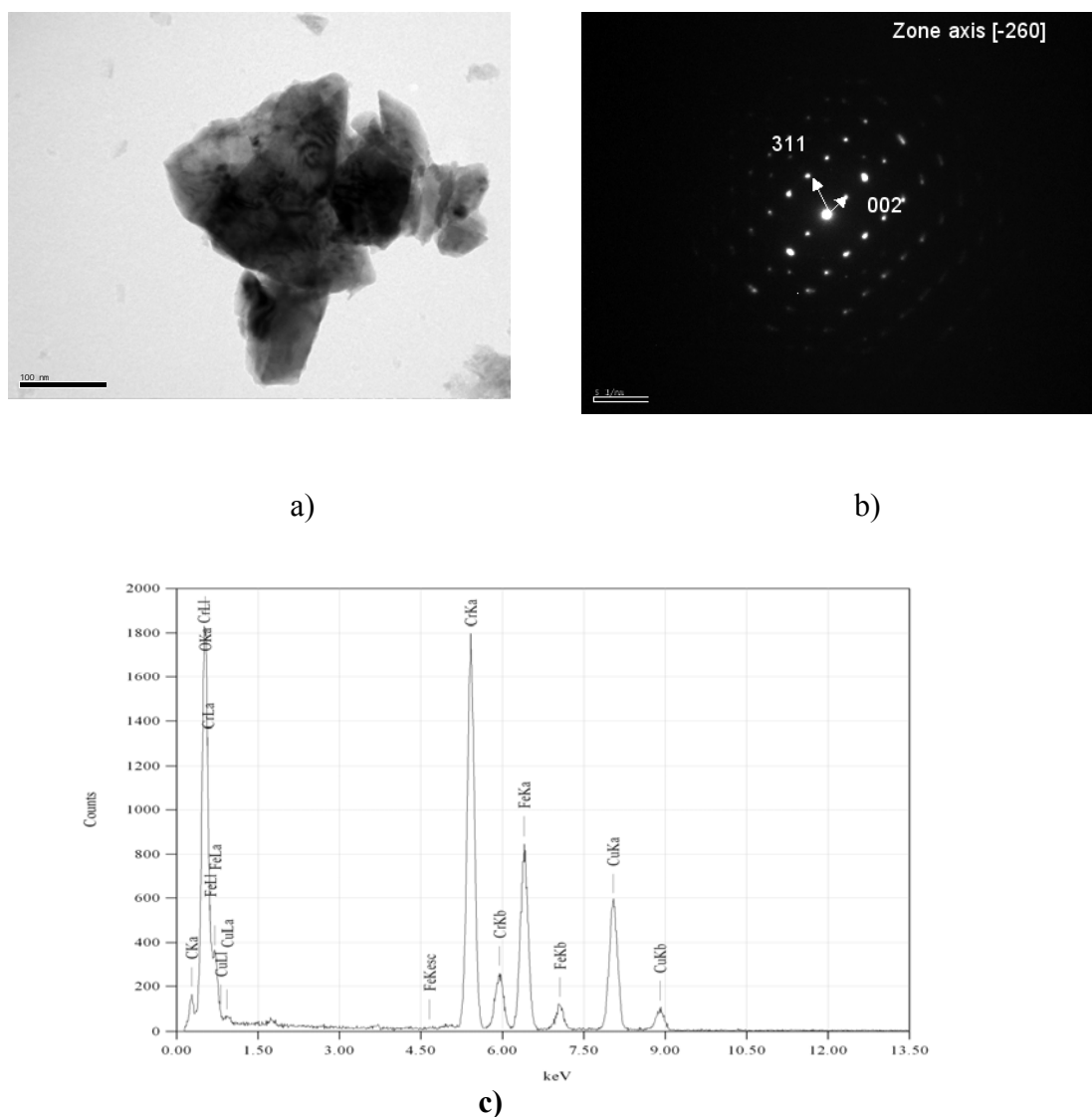


Figure E-62. Analyse MET d'un grain de la couche adhérente montrant qu'il est constitué de FeCr_2O_4 . a) image en champ clair ; b) figure de diffraction ; c) analyse chimique (la présence du cuivre provient du support utilisé lors de l'analyse).

L'analyse MET de la figure E-62 montre que parmi les grains de la couche adhérente on retrouve l'oxyde FeCr_2O_4 .

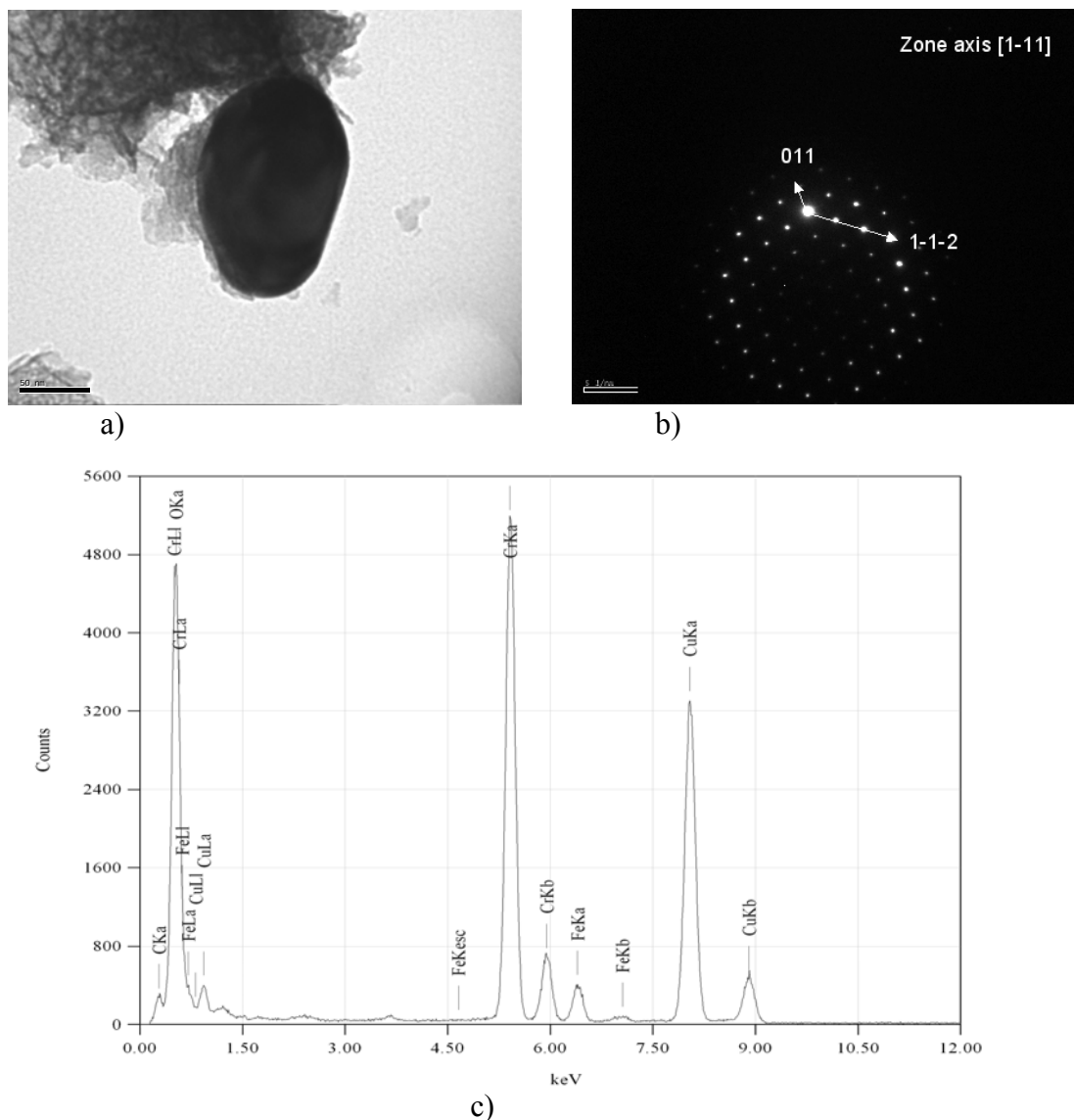
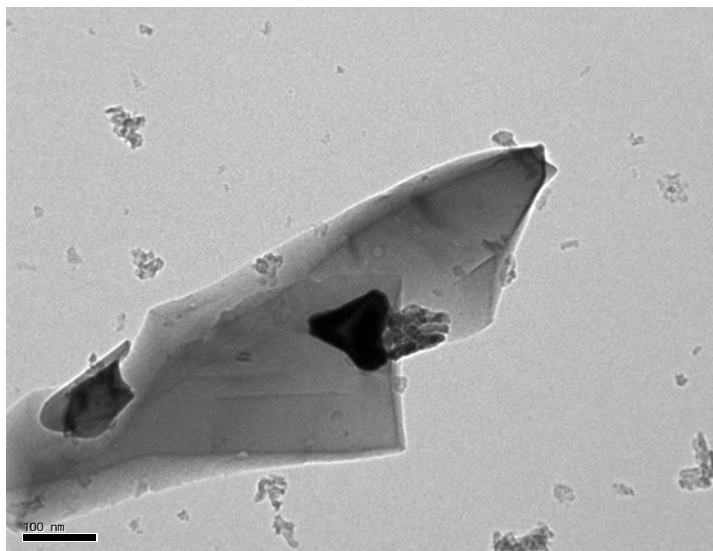
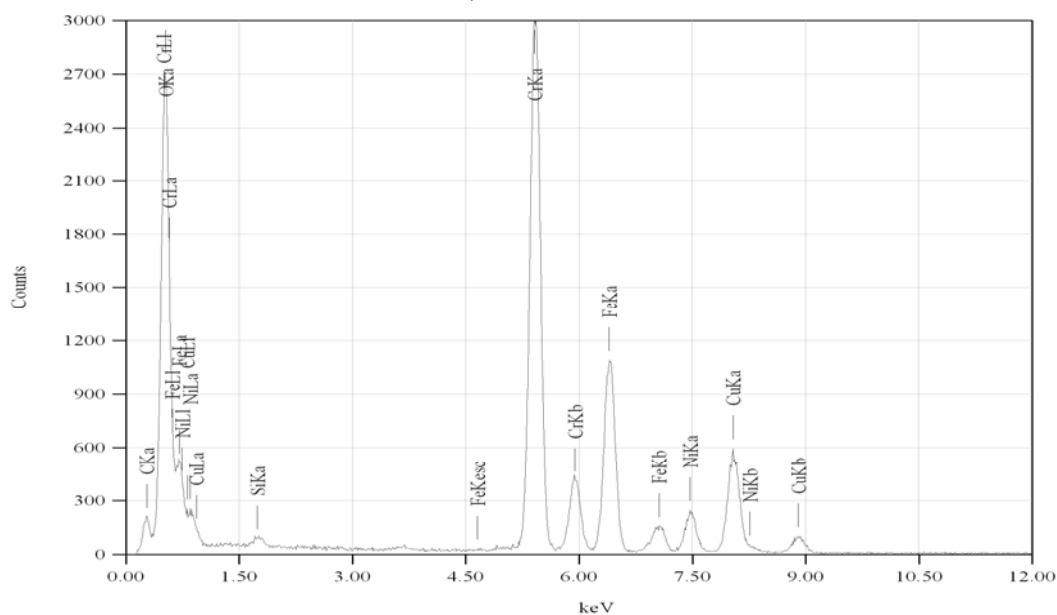


Figure E-63. Analyse MET d'un grain de la couche adhérente montrant qu'il est constitué de Cr_2O_3 . a) image en champ clair ; b) figure de diffraction ; c) analyse chimique (la présence du cuivre provient du support utilisé lors de l'analyse).

L'analyse MET de la figure E-63 montre que parmi les grains de la couche adhérente on retrouve la chromine Cr_2O_3 .



a)



b)

Figure E-64. Analyse MET d'un grain de la couche adhérente montrant la présence de **nickel** près de la phase FeCr_2O_4 . a) image en champ clair ; b) analyse chimique (la présence du cuivre provient du support utilisé lors de l'analyse).

L'analyse MET de la figure E-64 montre que dans la couche adhérente on retrouve le **nickel** à proximité du chromite de fer, FeCr_2O_4 .

E.5.2. Analyse MET de la couche décollée au refroidissement.

Les analyses en microscopie électronique à transmission ont porté sur plusieurs grains issus du broyage de la couche externe décollée au cours du refroidissement.

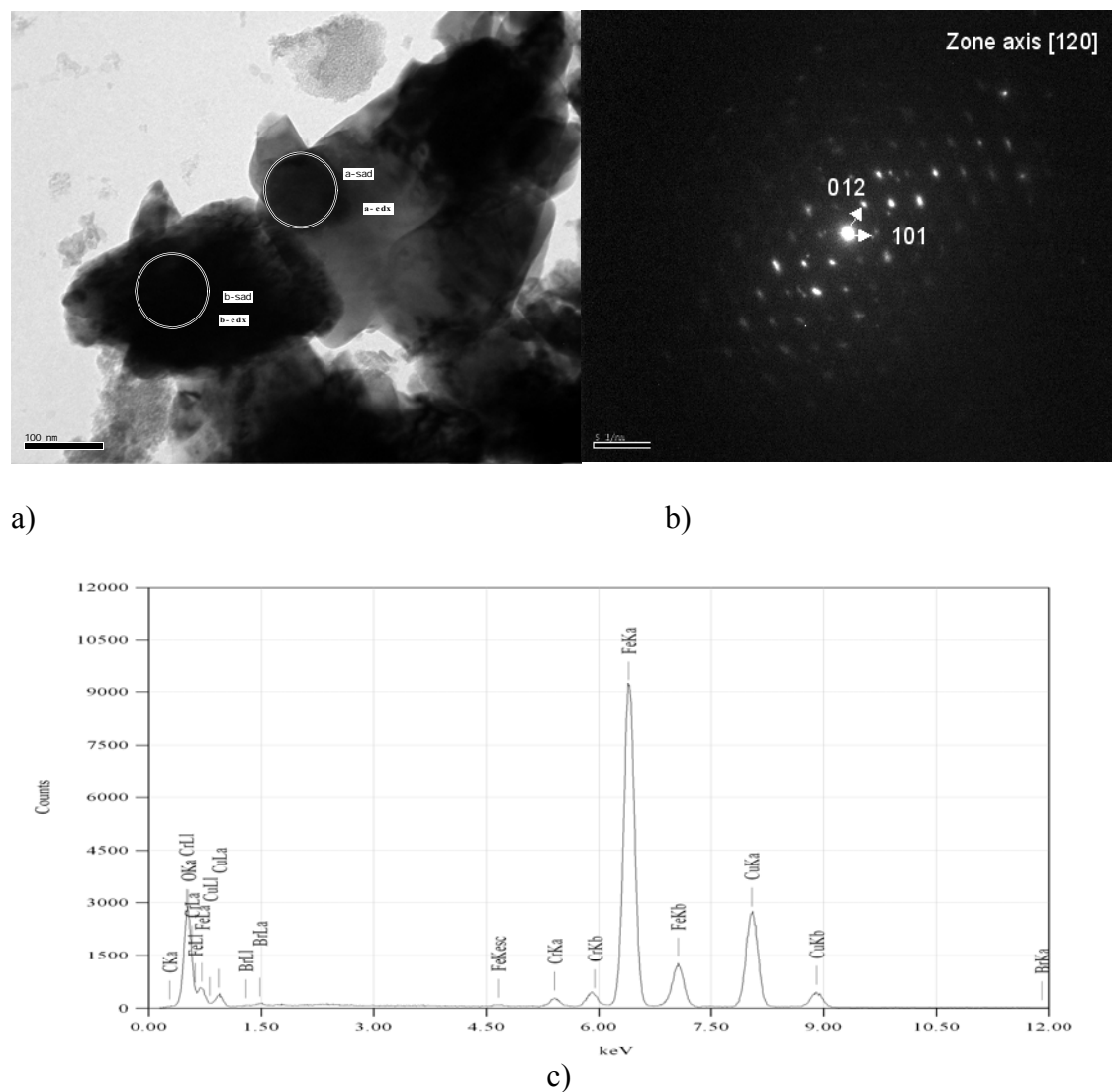


Figure E-65. Analyse MET d'un grain de la couche externe décollée montrant la présence de l'hématite Fe_2O_3 . a) image en champ clair ; b) figure de diffraction ; c) analyse chimique (la présence du cuivre provient du support utilisé lors de l'analyse).

L'analyse MET de la figure E-65 montre la présence de l'hématite Fe_2O_3 dans la couche externe décollée. Bien que sur le plan statistique les analyses **MET** ne présentent que quelques résultats sur des grains isolés, ce type d'analyse **permet de confirmer la nature des phases** présentes dans les deux sous couches formées à 1000°C , sans présumer de leurs proportions relatives.

Chapitre F

DISCUSSION

Les principaux résultats cinétiques relatifs à l'oxydation de l'acier AISI 304 brut et traité par dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	Acier	k_p	$\Delta m/S$ (90h)
800°C	AISI 304	$2,4 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,58 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
	304+dépôt sol-gel La	$5,5 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,06 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
	304+dépôt sol-gel Ce	$1,6 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,09 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
900°C	AISI 304	$1,6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	3,78 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
	304+dépôt sol-gel La	$4,9 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,16 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
	304+dépôt sol-gel Ce	$8,0 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,19 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
1000°C	AISI 304	$2,8 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	1,80 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
	304+dépôt sol-gel La	$7,0 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	0,50 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
	304+dépôt sol-gel Ce	$k_\ell = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1,12 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

Tableau F-1. Récapitulatif des résultats cinétiques obtenus lors de l'oxydation à haute température des échantillons bruts et recouverts par un dépôt sol-gel de lanthane ou de cérium.

La comparaison des résultats cinétiques du tableau F-1 permet de montrer qu'à toute température les dépôts sol-gel réduisent de façon significative la vitesse d'oxydation de l'acier.

L'effet apporté par le dépôt sol-gel de **lanthane** se traduit par l'obtention de courbes de prises de masse paraboliques tout au long du test d'oxydation. Ce type de régime cinétique permet de penser que la protection apportée par le lanthane peut être considérée comme efficace en condition isotherme (figures C-1, C-3, C-5).

Le dépôt sol-gel de **cérium** réduit la vitesse d'oxydation de façon importante. Par contre, à 1000°C, la présence de cet élément conduit à un régime cinétique linéaire (figure C-5). Les faibles gains de masse, observés sur des durées d'oxydation inférieures à 100 heures, pourraient donc devenir plus importants que pour un échantillon brut sur le long terme.

F.1. Oxydation isotherme de l'acier AISI 304 brut :

Au cours de l'oxydation, l'acier brut présente des comportements différents aux trois températures (figure F-1). A 800°C, un régime parabolique est suivi tout au long du test. La courbe de prise de masse à 900°C présente une allure de type « *sigmoïde* » (figure F-1) caractéristique d'une succession de plusieurs lois cinétiques. A 1000°C, nous constatons un régime cinétique linéaire pendant les 10 premières heures d'oxydation. Ensuite la courbe évolue vers un régime parabolique.

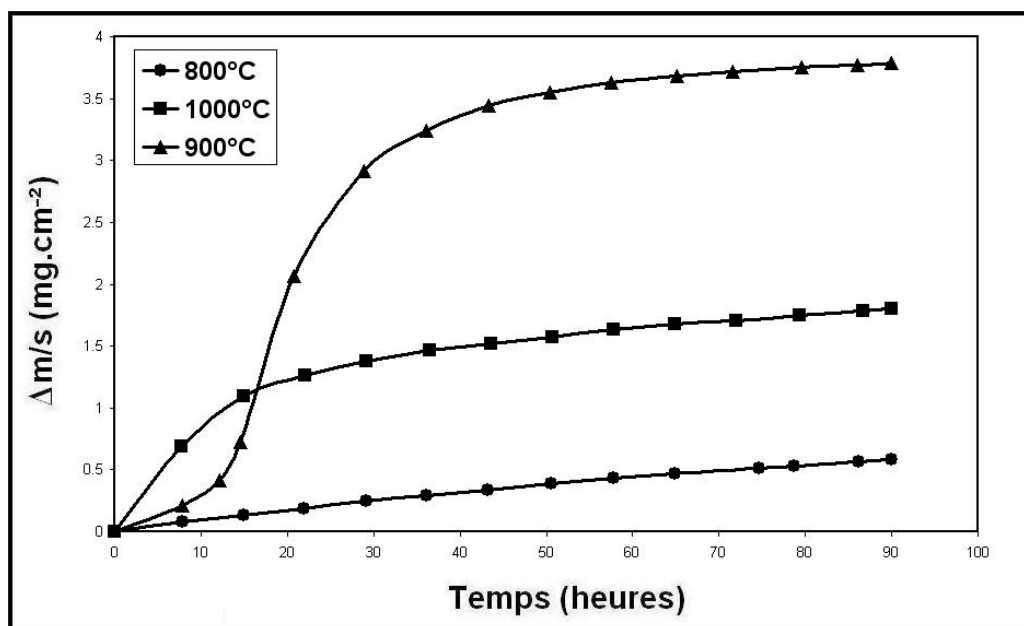


Figure F-1. Courbes de prise de masse de l'acier AISI 304 brut lors de son oxydation à haute température.

Au début du processus d'oxydation à 800°C ou à 1000°C, les analyses par diffraction des rayons X *in situ* (figure D-1 et figure D-13) ont permis de mettre en évidence la germination initiale de la chromine et d'un spinelle au manganèse $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. L'apparition de ce dernier intervient dès le début du processus d'oxydation à 1000°C (figure D-13), alors qu'elle est différée de quelques heures sur l'échantillon oxydé à 800°C (figure D-1). Ces résultats suggèrent que **l'enrichissement de la couche en manganèse est favorisé par une augmentation de la température d'oxydation.**

Au cours du temps, les analyses par diffraction des rayons X *in situ* révèlent aussi l'apparition d'oxydes contenant du fer tels que Fe_2O_3 et $FeCr_2O_4$. Leur croissance n'est observable, en température, qu'à partir de 36 heures pour l'échantillon oxydé à 800°C (figure D-1), alors qu'elle se manifeste après seulement 10 heures pour l'échantillon oxydé à 1000°C (figure D-13). A 900°C, l'hématite Fe_2O_3 est présente dès le début du test.

D'après le diagramme d'Arrhénius (figure F-2), l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la droite $\ln k_p = f(1/T)$ s'élève à $E_a = 126 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre 700 et 1000°C (le test à 700°C a été uniquement effectué pour ce tracé). Dans le cas de la formation d'une couche de chromine, les énergies d'activation proposées dans la littérature sont de l'ordre de **250 à 290 kJ.mol⁻¹** [Jacob 2002, Chen 1997, Chevalier

1998, Baleix 2002]. La différence observée entre l'énergie d'activation obtenue sur l'acier AISI 304 et celle de la littérature confirme que la couche d'oxyde n'est **pas seulement constituée de chromine** mais d'un mélange de chromine ; de spinelle au manganèse $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et d'oxydes contenant du fer.

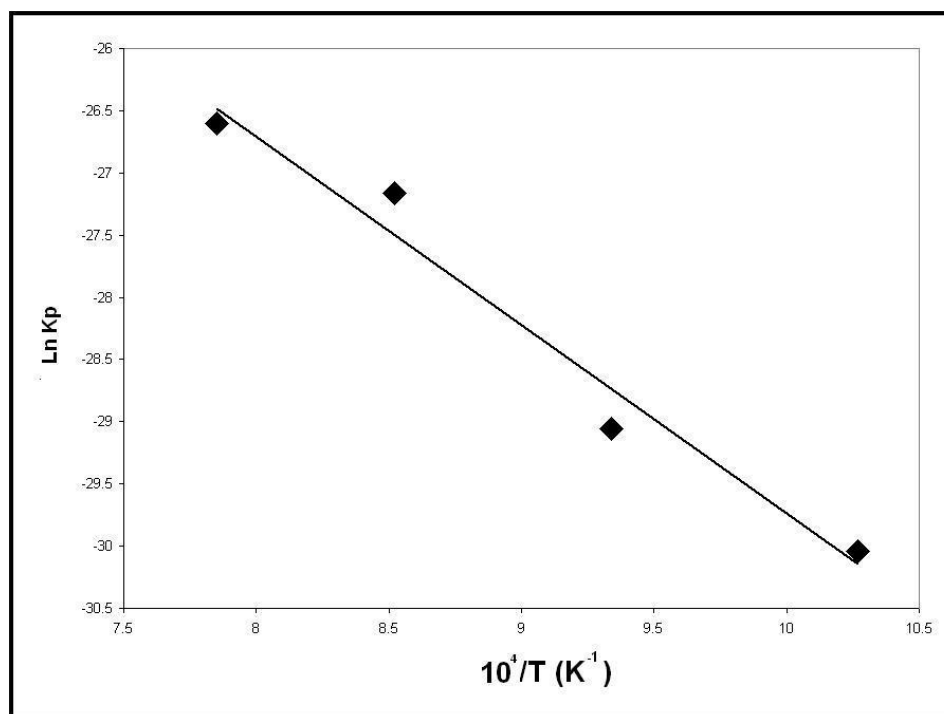


Figure F-2. Diagramme d'Arrhénius permettant de déterminer l'énergie d'activation lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 brut sous air (k_p en $g^2 cm^{-4} s^{-1}$).

F.2- Mécanisme d'oxydation à 900°C « breakaway »

A 900°C, la courbe de prise de masse suit initialement un régime transitoire assez lent durant les 10 premières heures d'oxydation. Cette étape initiale est suivie d'une accélération progressive de la vitesse d'oxydation « breakaway ». Ce phénomène s'atténue après 30 heures d'oxydation pour retrouver un régime parabolique. Il s'agit d'une accélération de la prise de masse due à une **oxydation catastrophique**. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [Huntz 2007 ; Riffard 2001 ; Hindam 1982 ; Paul 2000 ; Capitan 1999 ; Ager 1998]. Afin d'expliquer ce phénomène, de nombreuses suppositions ont été avancées comme la volatilisation de Cr_2O_3 en CrO_3 [Kumar 1996], la non-formation d'une couche de silice continue à l'interface interne de l'oxyde [Ben Abderrazik 1990] ou encore la formation de couches d'oxydes très

poreuses [Hussain 1995]. Par contre, jusqu'à maintenant peu d'investigations d'ordre structurales à haute température ont été tentées afin d'expliquer ce phénomène.

L'apport de la diffraction des rayons X *in situ* à l'examen minutieux des phases développées en température permet de répondre aux questions soulevées par l'allure de la courbe cinétique à 900°C. En effet, en plus des phases Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ déjà observées aux températures voisines de 800°C et 1000°C, nous assistons à la formation initiale d'oxydes contenant du fer tels que l'hématite Fe_2O_3 et d'une structure contenant du silicium $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ (figure D-7). Cet oxyde n'est jamais détecté à 800 et 1000°C. Il faut noter ici que cette phase $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ n'est **pas détectée non plus après retour à la température ambiante** (figure D-8). Le fait que cet oxyde ne soit plus détecté en DRX peut venir : soit de la transformation de l'oxyde au cours du refroidissement ; soit du décollement et de la perte de la couche le contenant ce qui est peu probable car il est situé à l'interface interne. Il est aussi très plausible d'envisager la séparation de deux sous-couches lors du refroidissement. Dans ce dernier cas, la couche d'oxyde est composée d'une sous-couche externe qui tout **en restant sur la surface** de l'échantillon **masquerait une couche interne** contenant l'oxyde devenu indétectable en DRX. C'est cette dernière hypothèse qui semble la plus probable. On remarquera aussi que la silice SiO_2 n'est pas non plus détectée lors de nos analyses en DRX *in situ*. Ceci est en accord avec les résultats de Engel qui a montré, lors de l'oxydation de MoSi_2 , que les **phases cristallisées de la silice** (tridymite et cristobalite) ne sont **détectées** en DRX *in situ* qu'**au dessus de 1000°C** [Engel 2000]. En dessous de cette température la silice reste indétectable en DRX.

En tout cas, ces résultats montrent l'**intérêt de la DRX *in situ* qui permet de détecter à 900°C un oxyde comme $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ alors qu'il n'est pas décelable après retour à température ambiante.**

Rôle du silicium

La formation de $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ se faisant à parti du silicium de l'alliage, elle **empêche** alors **la formation de la silice SiO_2** à l'interface interne. D'autres auteurs indiquent que quand la silice a la possibilité de se former, elle est normalement capable de limiter la diffusion des espèces métalliques, ralentissant ainsi la croissance de la couche d'oxyde

[Evans 1983, Stott 1995]. Ce ralentissement peut engendrer une diminution de l'accumulation des lacunes à l'interface interne et induire une meilleure adhérence de la couche.

La silice peut jouer un rôle important dans la protection contre la corrosion haute température. En effet, c'est la grande affinité du silicium pour l'oxygène qui permettrait son oxydation à l'interface interne et le long des joints de grains du métal en développant des îlots de SiO_2 [Landkof 1985 ; Aguilar 1992]. Cette silice serait alors à l'origine de la formation d'une barrière à la diffusion du fer mais permettrait aussi l'ancrage de la couche de chromine par les particules de silice formées par oxydation interne [Seal 1994 ; Durham 1998]. Elle est aussi à l'origine d'une baisse de la porosité à l'interface interne avec des particules d'oxyde qui agissent comme des pièges pour les lacunes [Nagai 1989]. La présence de silicium se traduit également par une **diminution de la quantité d'oxyde de fer peu protecteur** [Pérez 1999] et la disparition des nodules riches en fer [Basu 1991].

L'absence de silice SiO_2 à l'interface interne peut alors être considérée comme la cause de la présence des oxydes contenant du fer dès le début de l'oxydation. Ceci conduit à la formation d'une couche ayant un caractère peu protecteur et une oxydation catastrophique « breakaway » est observée.

Influence du chrome

En plus du rôle joué par le silicium dans la protection des aciers il faut préciser que la présence du chrome est primordiale pour **éviter** la formation de **la fayalite Fe_2SiO_4** , qui est une très mauvaise barrière de diffusion [Manning 1983 ; Stott 1995]. D'ailleurs, d'après Stott, la quantité nécessaire de silicium pour former SiO_2 doit être plus faible lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmente [Stott 1995].

Les travaux de Evans montrent que le phénomène de « breakaway » dépend fortement de la **teneur en chrome** du substrat et surtout de sa diminution au cours de l'oxydation [Evans 1999]. L'oxydation catastrophique liée à la formation d'oxydes contenant du fer pourrait alors être qualifiée de rupture chimique, dont la nature serait décrite comme suit:

► une rupture chimique intrinsèque : La modification des conditions thermodynamiques de stabilité entre le chrome et son oxyde par diminution de la teneur en chrome dans le substrat, permet la formation de FeCr_2O_4 ou Fe_2O_3 . Il est alors possible de calculer la concentration critique en chrome pour satisfaire ses conditions à partir des équations bilan des différentes réactions et des grandeurs thermodynamiques des différents constituants. Cette valeur de concentration critique serait quasiment égale à 0% en masse dans le cas d'aciers austénitiques.

Cette rupture intrinsèque se divise en deux catégories :

1)- la rupture intrinsèque instantanée, où la concentration en chrome à l'interface métal-oxyde $[\text{Cr}]_i$ est inférieure à la concentration en chrome $[\text{Cr}]$, dès le début de la réaction.

2)- la rupture retardée, où la concentration en chrome à l'interface métal-oxyde diminue avec le temps jusqu'à ce que $[\text{Cr}]_i$ soit inférieure à $[\text{Cr}]$

► une rupture chimique induite mécaniquement : Lors de l'écaillage ou de la fissuration de la couche, la cicatrization par des oxydes plus au moins stables dépend de la teneur en chrome du substrat. La teneur critique, $[\text{Cr}]_{\text{crit}}$, est cette fois-ci la teneur minimale nécessaire pour reformer une couche continue de chromine. Les conditions de cette rupture chimique sont liées à une déchromisation du substrat sur toute son épaisseur, suivi d'une rupture mécanique du film.

Le type de rupture pourrait dépendre de la température d'oxydation. Dans le cas d'aciers austénitiques très riche en chrome et en nickel (Fe-20Cr-25Ni) [Evans 1999], on est en présence d'une rupture chimique intrinsèque instantanée aux températures les plus élevées (supérieure à 1100°C), tandis que les températures les plus basses favorisent une rupture chimique induite mécaniquement.

Les travaux de Henry montrent que le « breakaway » pourrait être dû au fait qu'en présence de vapeur d'eau, l'existence de contraintes élevées dans la couche d'oxyde entraînerait une modification des activités en chrome et en fer à l'interface interne [Henry 2000], ce qui conduit à des décollements de la couche formée. De plus, la diffusion externe du chrome génère des micropores à l'interface métal-oxyde. Suite à

l'augmentation de la pression partielle des gaz oxydants, et à la modification de l'activité en chrome à l'interface interne, l'oxydation du fer devient possible. Des îlots d'oxyde riche en fer se développeraient ainsi à l'interface interne. L'ensemble de ces travaux suggère néanmoins l'établissement des oxydes contenant du fer de manière différée au cours du processus d'oxydation.

Nos résultats montrent que le phénomène de « **breakaway** » ne se produit rapidement que lorsque la croissance des **oxydes contenant du fer est effective dès le début de l'oxydation** (figure D-7). Ceci est observé à 900°C, température à laquelle le piégeage du silicium sous la forme de $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ favorise la diffusion externe du fer.

F.3. Mécanisme d'oxydation de l'acier AISI 304 à 1000°C

La courbe de prise de masse présentée figure F-1 montre une période transitoire linéaire pendant les dix premières heures d'oxydation. Cette étape transitoire est suivie d'un régime parabolique pendant les 90 heures suivantes. L'analyse DRX *in situ* à 1000°C, présentée (fig. D-13) a montré que les oxydes qui se forment au début du processus d'oxydation sont Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Après 10 h d'oxydation, nous observons un changement dans la composition structurale de la couche d'oxyde. Il apparaît alors des oxydes contenant du fer tels que Fe_2O_3 et FeCr_2O_4 . Cette modification structurale de la couche d'oxyde correspond bien au changement de régime cinétique observé sur la courbe de prise de masse vers 10 heures d'oxydation.

Les observations au MEB précisent qu'après 100 heures d'oxydation la couche est composée de deux sous-couches. Une sous-couche externe qui se décolle spontanément lors du refroidissement de l'échantillon et une **sous-couche interne très adhérente** au substrat métallique.

L'analyse DRX (fig. E-58) et IR-TF (fig. E-59) de la **sous-couche adhérente** broyée indique surtout la présence de FeCr_2O_4 . L'analyse EDS (fig. E-39) permet de préciser que le manganèse est présent en très faible quantité dans cette sous-couche adhérente. Ceci veut dire que le spinelle $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est une phase très minoritaire de cette sous-couche. Il faut préciser ici que le manganèse est un constituant mineur de l'alliage de départ (1.5%) (tableau B-1). D'autre part, l'analyse EDS de la surface de la sous-couche interne (fig. E-39) montre la présence du chrome et du fer.

Les analyses DRX et IR-TF qui ont été menées sur la sous-couche adhérente broyée montrent la présence de la chromine en faible quantité ce qui est confirmé en MET (figure E-63). Les analyses EDS, figure E-39 (à la surface de la couche adhérente) et figures E-43, E-44, E-45 (sur la coupe transversale), ne permettent pas de localiser la chromine de façon précise. La chromine est certainement présente, en faible quantité, répartie à l'intérieur de la sous-couche interne dans les zones riches en chrome de la cartographie X (figure E-45). Par contre l'ensemble des analyses semble montrer que le chrome se retrouve principalement sous forme de FeCr_2O_4 qui est retrouvé dans de nombreux grains d'oxyde analysés au MET (figures E-62 et E-64). La cartographie X, figure E-45, permet aussi de montrer la **stratification de la sous-couche adhérente**. Les analyses EDS des figures E-43, E-44 et E-45 montrent que les strates s'organisent suivant la composition chimique de la couche d'oxyde. Sur la micrographie MEB (fig. E-42 ou E-44), les taches noires contiennent principalement le silicium. Les régions grises renferment les éléments oxygène, chrome, fer et manganèse. Les taches les plus claires sont les plus riches en **nickel** et les plus pauvres en oxygène ce qui correspond à la présence de **particules métalliques non oxydées**.

En ce qui concerne la **sous-couche externe** qui se décolle spontanément lors du refroidissement, les analyses DRX (fig. E-60) et IR-TF (fig. E-61) montrent la présence des deux spinelles $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et FeCr_2O_4 ainsi que la présence de l'hématite Fe_2O_3 localisée principalement à l'interface externe. Un grain d'hématite Fe_2O_3 a aussi été identifié dans cette couche par microscopie électronique à transmission (figure E-65). Nos résultats montrent que la **chromine** n'a **pas** été **détectée** par DRX et IR-TF dans la sous-couche externe décollée.

Il est généralement admis que les couches de **chromine**, formées sur le chrome pur et sur les aciers Fe-Cr, croissent majoritairement par **diffusion externe des cations** aux joints de grains de l'oxyde, pour des températures inférieures ou égales à 1000°C [Lobnig 1992, Chevalier 2000, Chevalier 2001, Skeldon 1987, Cotell 1987, Cotell 1990, Jacob 2002, Tsai 1995, Tsai 1996]. Toutefois, l'ensemble de nos résultats montre que l'interprétation des phénomènes ne peut **pas** se faire sur la base de **processus de diffusion au travers d'une couche de chromine** d'épaisseur croissante.

Mécanisme de formation de la couche d'oxyde à 1000°C.

Les résultats obtenus par DRX *in situ*, IR-TF et MEB-EDS sur la sous-couche interne adhérente et sur la sous-couche qui se décolle naturellement au refroidissement permettent de proposer un mécanisme de croissance de la couche à 1000°C (fig. F-3).

Etape N°1 : La première étape du processus d'oxydation correspond aux 10 premières heures d'oxydation. La prise de masse suit un régime linéaire. A ce stade la couche d'oxyde est constituée de $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et Cr_2O_3 . Il faut noter que la **période linéaire** transitoire d'oxydation de 10 heures correspond certainement à une étape gouvernée par une étape **interfaciale limitante** sur la surface (l'adsorption de l'oxygène, sa dissociation ou sa réaction de réduction en ions oxydes) [Tupin 2004]. Après 10 heures, le substrat métallique se trouve appauvri en chrome dans sa partie superficielle comme cela a été proposé par d'autres auteurs [Toscan 2004, Evans 1999]

Etape N°2 : Entre **10 et 12 heures** d'oxydation, le fer diffuse vers l'extérieur au travers de la couche formée initialement. La DRX *in situ* montre que la chromine Cr_2O_3 est transformée en $FeCr_2O_4$ comme suit : $FeO + Cr_2O_3 = FeCr_2O_4$. En même temps, Fe_2O_3 apparaît à l'interface air/oxyde (figure D-13).

La diffusion du fer conduit à son tour à un appauvrissement en cet élément à l'interface oxyde/acier. A cette interface, des vides se forment et l'acier contient une proportion plus importante de nickel. Ces vides coalescent et créent des espaces entre la couche et le métal **sans que celle-ci ne quitte la surface** du substrat avant le retour à température ambiante.

Etape N°3 : Après 12 heures d'oxydation, le fer ne diffuse plus vers l'extérieur au travers de la couche externe. Les pics de diffraction de Fe_2O_3 ne croissant plus sur les diffractogrammes *in situ* (figure D-13) alors que la prise de masse se poursuit (figure F-1). Ceci est dû au fait que la couche externe n'est plus en contact direct avec le substrat, **sans pour autant s'être décollée de la surface**.

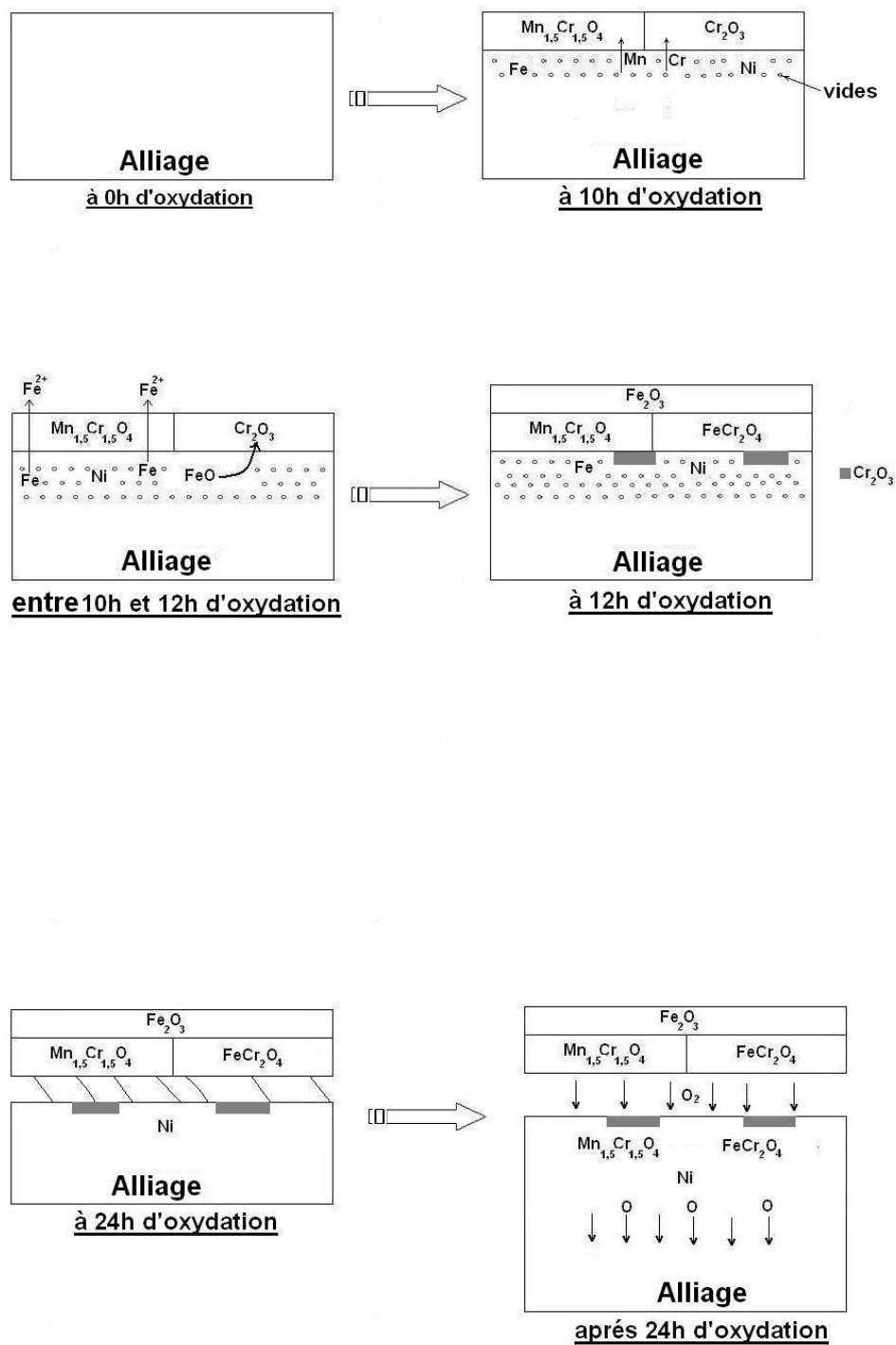


Figure F-3. Schéma montrant les étapes de formation de la couche d'oxyde sur l'acier AISI 304 à 1000°C.

La diminution de la vitesse d'oxydation de l'acier AISI 304, après 10 heures, peut être associée au manque de contact entre la couche externe et l'acier, comme cela a été observé sur d'autres alliages [Malik 1981].

Cependant, un régime parabolique est observé sur la courbe de prise de masse entre 12 et 100 heures d'oxydation (fig. F-1). Cela signifie que le processus d'oxydation est limité par un processus de **diffusion de l'oxygène** au travers d'une couche d'épaisseur croissante. Ce type de phénomène a déjà été observé lors de la précipitation interne de la chromine Cr_2O_3 dans des aciers austénitiques [Young 2004 ; Wagner 1952].

Après 100 heures d'oxydation, les micrographies montrent qu'une couche interne d'oxyde stratifiée est présente et contient des particules riches en nickel (zone gris clair sur la figure E-42 et E-44). La présence de métal non oxydé dans la sous-couche interne peut s'expliquer en considérant que la sous-couche externe n'est pas restée en contact étroit avec le substrat et qu'en condition isotherme, cette sous-couche ne s'est **ni fissurée, ni décollée** tant que la température reste à 1000°C . Ceci veut dire que de nouveaux oxydes se sont formés par diffusion interne de l'oxygène. Cela est envisageable grâce à la présence d'une **pression partielle d'oxygène à l'interface sous-couche externe/substrat** qui provient de la dissociation des oxydes FeCr_2O_4 ; $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et Fe_2O_3 de la sous-couche externe.

Selon les données thermodynamiques, cette pression partielle n'est alors pas suffisante pour oxyder les particules riches en nickel retrouvées intactes dans la couche interne grâce à leur plus grande pression de dissociation [Kubaschewski 1983]. En revanche, la pression partielle d'oxygène est suffisante pour permettre la formation de FeCr_2O_4 et d'un peu de Cr_2O_3 qui ont été identifiés par IR-TF ; DRX et MET dans la sous-couche adhérente (fig. E-58 , fig. E-59, fig. E-62 à 64).

Dû au fait que la courbe de prise de masse présente une allure parabolique **après 10 heures** d'oxydation, il semble que la diffusion de l'oxygène au travers de la sous-couche externe ne constitue pas l'étape limitante de la croissance de la couche. En ce qui concerne l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\epsilon}$, il est connu que la nature de ses défauts ponctuels permet d'envisager ce type de diffusion [Becker 1986].

Enfin, la présence des particules de SiO_2 à l'intérieur de la couche adhérente (fig. E-44 et fig. E-45) est aussi le signe d'une oxydation interne du silicium qui est connu pour diffuser très peu en direction de l'interface oxyde/air [Mikkelsen 2004 ; Ahmad 1999 ; Saito 1987]. Dans les conditions de cette étude (1000°C), **la silice ne joue pas son rôle protecteur** car elle ne constitue pas une couche d'oxyde continue qui puisse prévenir la diffusion cationique externe du fer au cours de l'étape initiale. Elle n'empêche pas non plus l'oxydation interne de l'acier.

Rôle du manganèse

Lors de cette étude, les analyses conjointes en DRX et IR-TF montrent la présence de chromite de manganèse dans les couches d'oxyde. Les avis divergent concernant l'interprétation de l'effet du manganèse dans les aciers chromino-formeurs. Si les auteurs sont d'accord pour dire que cet élément **diffuse cent fois plus vite que le chrome en direction l'interface externe** des couches d'oxydes [Lobnig 1992], tous ne sont pas convaincus de son effet bénéfique sur l'oxydation à haute température [Desport 1988 ; Stroosnijder 1990 ; Roure 1994].

A 1000°C , Saeki a observé une augmentation de l'épaisseur des couches les rendant plus fragiles lorsque le taux de manganèse dans un alliage chromino-formeur diminue [Saeki95]. Les oxydes formés à partir du manganèse auraient un rôle protecteur en étant à la surface de la couche. Ils **empêcheraient la conversion de la chromine en CrO_3** , un oxyde volatil au-delà de 900°C [Tedmon 1966 ; Graham 1971 ; Tawancy 1996].

Dans notre étude, le **chromite de manganèse** qui est présent dans la couche d'oxyde à partir de 800°C , ne semble **pas apporter de protection** particulière sur ce type d'acier à 900 et 1000°C . Nous retrouvons le **chromite de manganèse** à la surface de l'échantillon quand l'oxydation est plus lente et la couche plus adhérente. Ainsi cet oxyde mixte serait seulement le **témoin d'une croissance de couche ralentie mais sans doute pas la cause de ce ralentissement**.

F.4. Oxydation en condition cyclique - acier AISI 304 brut

L'adhérence des couches d'oxyde formées a été testée en condition cyclique aux différentes températures (figure F-4).

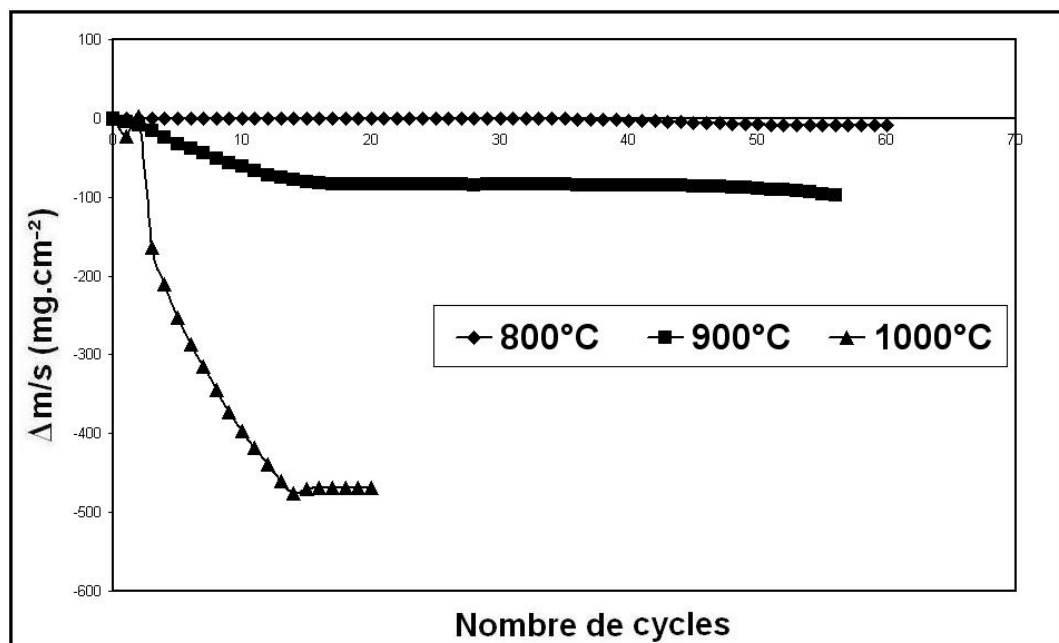


Figure F-4. Courbes de pertes de masse des échantillons d'acier AISI 304 brut au cours de leur oxydation cyclique à haute température.

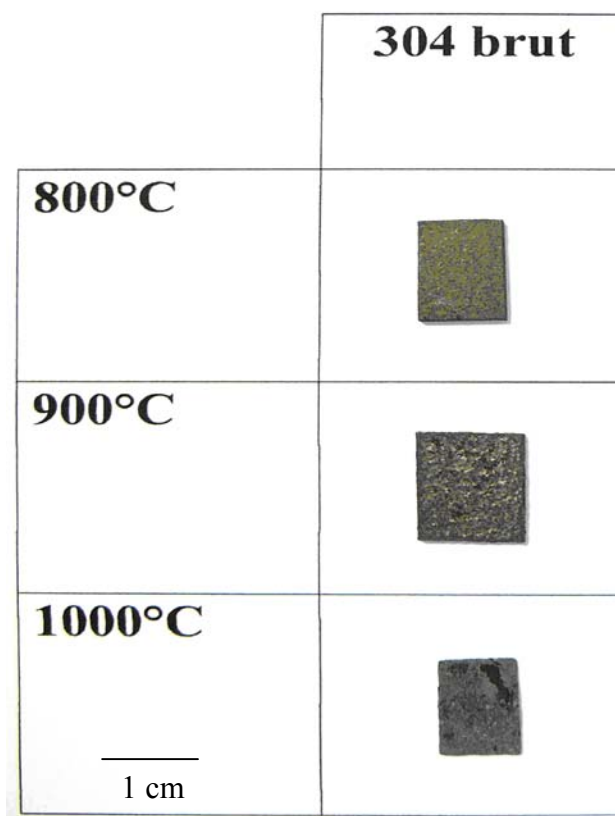


Figure F-5. Aspect des échantillons bruts après cyclage thermique entre 800 et 1000°C.

L'initiation du processus d'écaillage intervient après une période de latence de l'ordre 34, 3 et 1 cycle, pour les échantillons bruts respectivement oxydés à 800°, 900°C et 1000°C.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux peut être reliée aux analyses réalisées en conditions isothermes. En effet, l'étendue de la **période de latence** en cyclage thermique (fig. F-4) apparaît **liée à la durée précédant la formation des oxydes riche en fer** tels que l'hématite Fe_2O_3 en condition isotherme.

La croissance de ces oxydes est observée par DRX *in situ* en condition isotherme dès 30, 1 et 10 heures pour les échantillons bruts respectivement oxydés à 800°C, 900°C et 1000°C (figures D-1, D-7, D-13).

Après cyclage thermique, entre 800 et 1000°C, on note **toujours** la présence du chromite de fer et de l'hématite (Fe_2O_3 et FeCr_2O_4) à la surface des échantillons.

Au vu des résultats des analyses par DRX après cyclage, il apparaît que **quand la température des cycles thermiques augmente**, les oxydes contenant du fer deviennent prépondérants dans la couche restante et **le substrat métallique disparaît** car il est totalement consommé à 1000°C après seulement 11 cycles.

Les décollements de couche au cours des cycles thermiques (Figure F-5) peuvent être expliqués par la présence des contraintes thermiques [Mevrel 1987]. Ces contraintes apparaissent généralement lors du refroidissement d'échantillons ayant été oxydés à haute température. Elles sont dues aux différences de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et le métal sous-jacent. En générale, les coefficients de dilatation thermique des oxydes sont inférieurs à ceux des métaux, générant ainsi des contraintes de compression (dans la couche d'oxyde). Ces contraintes apparaissent au cours du refroidissement ou lors du cyclage thermiques. Lorsque la vitesse du refroidissement est rapide, ces contraintes ne peuvent pas être relaxées par déformation plastique. Il apparaît alors des décollements de la couche de corrosion.

F.5. Effet du dépôt sol-gel de lanthane sur l'oxydation de l'acier

D'après l'étude cinétique, l'oxydation à haute température de l'acier AISI 304 revêtu de lanthane se caractérise par l'établissement d'un régime d'oxydation de type parabolique durant toute la durée du test d'oxydation (figure F-6). Les constantes de vitesse parabolique sont alors en moyenne dix fois plus faibles que celles obtenues lors de l'établissement du régime parabolique sur l'acier brut.

Paúl a montré qu'un dépôt de lanthane ou de cérium (par pyrolyse d'un aérosol) permet de diminuer la constante de vitesse parabolique d'un facteur 10 lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 à 900°C [Paúl 2001a ; Paúl 2001b]. Ce même auteur montre que l'implantation ionique du cérium, suivi d'un recuit permettant d'annihiler les défauts engendrés dans la structure de l'acier, conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation à 900°C [Paúl 2002].

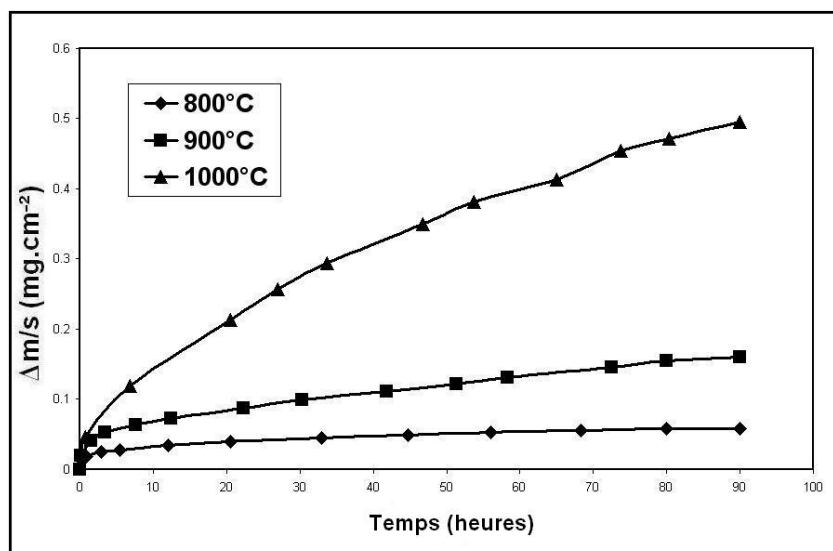


Figure F-6 Courbes de prise de masse au cours de l'oxydation à haute température de l'acier AISI 304 revêtu **lanthane**.

Le diagramme d'Arrhénius (figure F-7) montre que l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation calculée à partir de la pente de la droite $\ln k_p = f(1/T)$ s'élève à $E_a = 272 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec la plupart des auteurs [Jacob 2002, Chen 1997, Chevalier 1998, Baleix 2002] et suggère que nous soyons en présence d'une couche barrière de **chromine** limitant le processus de diffusion.

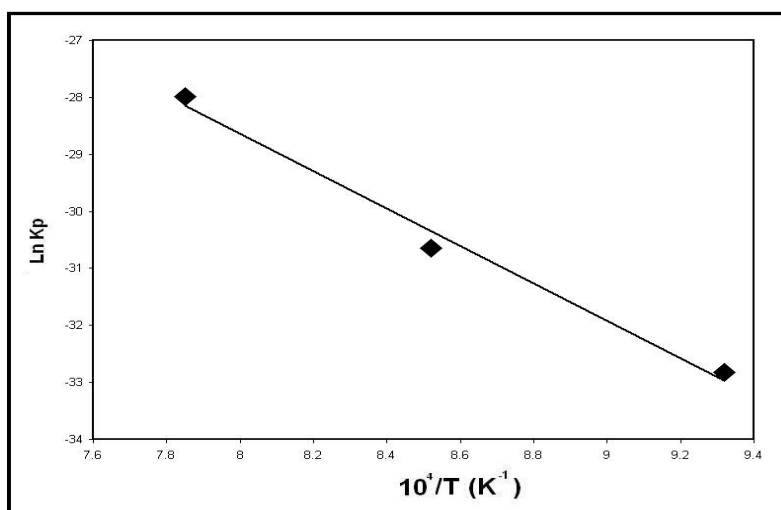


Figure F-7. Diagramme d'Arrhénius ($\ln k_p$ en fonction de $1/T$) permettant de déterminer l'énergie d'activation lors de l'oxydation de l'acier AISI 304 revêtu **lanthane** (k_p en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$).

Ceci est confirmé par nos analyses DRX *in situ* (figure D-3, D-9, D-15) qui montrent la formation de la **chromine**. Conjointement, la croissance du chromite de manganèse intervient dès le début du processus d'oxydation à 900°C (figure D-9) et à 1000°C

(figure D-15). A 800°C, la formation du chromite de manganèse est différée de quelques heures (figure D-3). Les analyses EDS des surfaces des oxydes formés aux trois températures (figure E-10, E-28, E-49) montrent la présence du chrome et du manganèse ce qui correspond à la formation des oxydes Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Parallèlement à la croissance de la chromine, la germination d'un oxyde mixte contenant du lanthane intervient dès le début du processus d'oxydation en DRX *in situ*. Cet oxyde mixte a pu être identifié par diffraction des rayons X (figure D-3, D-9, D-15) comme étant le chromite de lanthane LaCrO_3 aux trois températures. La formation de cet oxyde s'explique sur le plan thermodynamique par les données du diagramme de phase $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ figure F-8 (Berjoan 1976).

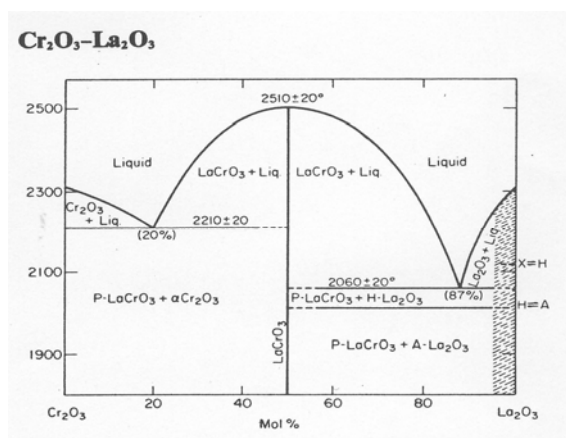


Figure F-8 : Diagramme de phase $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

L'ensemble des résultats permet de proposer un schéma du processus d'oxydation de l'acier AISI 304 revêtu lanthane figure F-9.

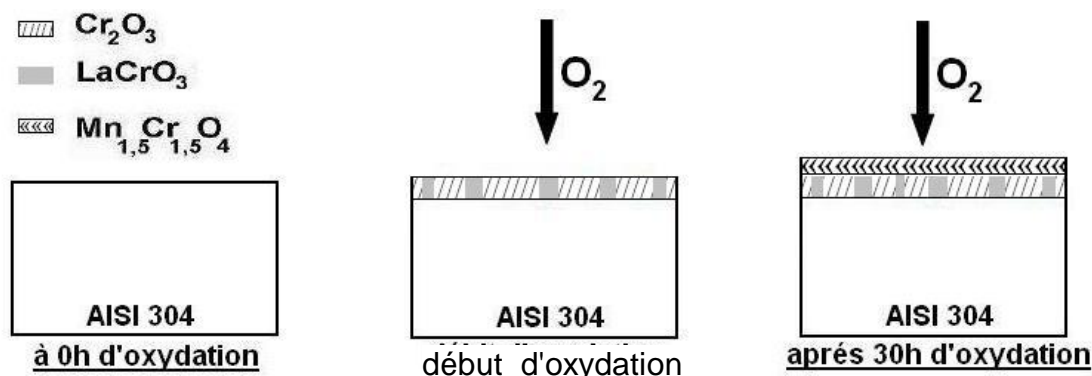


Figure F-9. Schéma du processus d'oxydation de l'acier AISI 304 revêtu lanthane.

Aucun changement dans la composition structurale de la couche n'est observé ainsi qu'aucune croissance d'oxyde contenant du fer n'a été décelée lors des analyses en DRX *in situ*. Les analyses DRX réalisées au cours du refroidissement (figures D-4, D-10, D-16) ne montrent pas de changement particulier. Pour les trois températures les analyses réalisées après refroidissement montrent que les pics relatifs à la phase martensitique deviennent très intenses.

La phase martensitique prend de l'importance après oxydation car nous avons un appauvrissement en chrome de la surface de l'acier suite à la formation de Cr_2O_3 . La proportion plus faible de cet élément alphasène peut permettre d'expliquer l'apparition de la **phase α** au cours du refroidissement. La **phase α quadratique** est une phase métastable issue de la transformation de l'austénite présente à haute température. La **déformation plastique** de la surface de l'alliage **au cours du refroidissement** peut aussi expliquer l'apparition de cette **phase α** [Pérez 2000].

A 1000°C, l'analyse par diffraction des rayons X après refroidissement (figure D-16) nous révèle que l'intensité des pics de chromite de lanthane **LaCrO_3** augmente au cours du refroidissement. Comme le montre les résultats du cyclage à 1000°C de la figure F-10 une partie de la couche qui recouvre le chromite de lanthane a dû se détacher lors du refroidissement et laisser apparaître le chromite de lanthane **LaCrO_3** sous-jacent. Les micrographies obtenues sur l'acier revêtu du lanthane pour les trois températures (figures E-9, E-27, E-49) présentent des **convolutions** très prononcées qui laissent envisager un processus de **diffusion mixte** dans la couche de chromine sous l'effet d'un dopage éventuel. Cette hypothèse demande à être confirmée par un marquage isotopique à l'oxygène ^{18}O . Les analyses EDS (figures E-10, E-28 et E-49) montrent aussi la présence du lanthane dans les creux des convolutions. Il apparaît donc que le chromite de lanthane **LaCrO_3** est localisé à l'**interface métal /oxyde** et que le lanthane peut **doper la couche de chromine**. Il est possible que le lanthane agisse suivant un mécanisme du type "**Dynamic-Segregation Theory**" qui suppose une diffusion de l'élément réactif depuis l'interface interne aux joints de grain de l'oxyde [Pint 1996].

Synergie du silicium avec les terres rares :

Riffard a proposé que la formation d'une fine couche continue riche en silicium à l'interface métal oxyde est favorisée par la présence de l'yttrium sur un alliage AISI 304 [Riffard 2002]. Un effet similaire est observé avec le dépôt sol-gel de lanthane. Dans ce cas, comme le montre nos résultats, l'oxyde mixte LaCrO_3 est détecté dans la couche d'oxyde [Paúl 2007].

La présence de silicium se traduit également par une **diminution de la quantité d'oxyde de fer peu protecteur** [Pérez 1999] et la disparition des nodules riches en fer [Basu 1991].

Pour conclure, il semble que nos résultats montrent que le **lanthane** ait l'effet d'un dopant dans la couche de chromine et qu'il agisse de façon **synergique avec le silicium** afin de bloquer la diffusion externe du fer et **favoriser la formation de la chromine**.

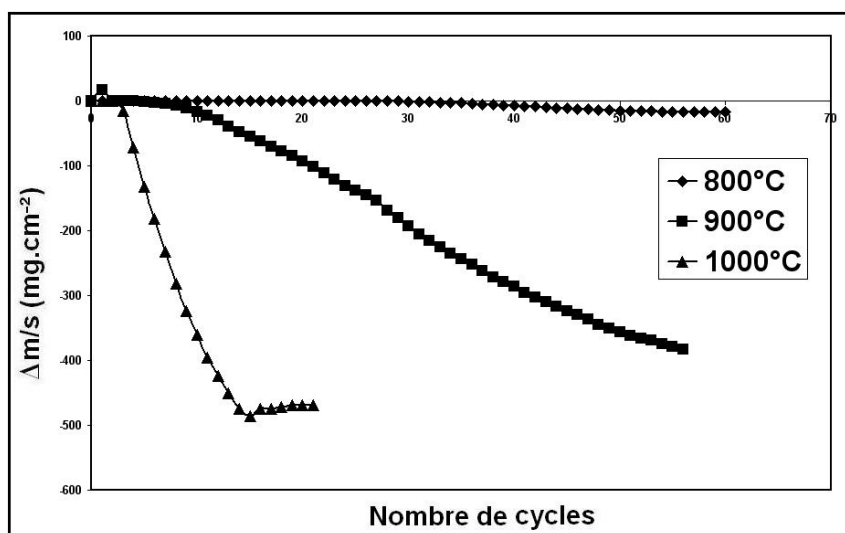
F.6. Dépôt sol-gel de lanthane - oxydation en condition cyclique-

Figure F-10. Courbes de pertes de masse des échantillons d'acier AISI 304 revêtus de **lanthane** au cours de leur oxydation **cyclique** à haute température.

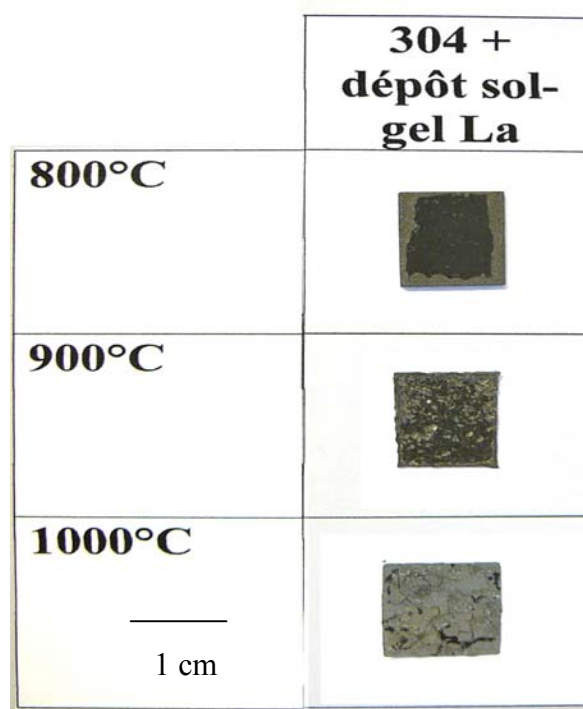


Figure F-11. Aspect des échantillons recouvert de *lanthane* après cyclage thermique entre 800 et 1000°C.

L'adhérence des couches d'oxyde formées sur les échantillons revêtus de lanthane, a été testée en condition de cyclage thermique (figure F-10). L'initiation du processus d'écaillage intervient après une période de latence de l'ordre 30, 5 et 3 cycles, pour les échantillons **recouverts de lanthane** respectivement oxydés à 800°C, 900°C et 1000°C. Le **comportement en cyclage** thermique de l'acier recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane n'est **pas meilleur** que celui des échantillons bruts (figures C-2, C-4 et C-6). Aux trois températures, l'analyse par diffraction des rayons X *in situ* (figures D-3, D-9, D-15) des échantillons revêtus de **lanthane** ne montrent cependant aucun changement dans la composition structurale de la couche au cours du temps ainsi l'**absence d'oxydes contenant du fer**.

L'absence d'oxydes contenant du fer pendant les tests d'oxydation en présence de lanthane **ne garantie pas une bonne adhérence des couches d'oxyde en cyclage thermique** (Figure F-11).

F.7. Effet de dépôt sol-gel cérium sur l'oxydation de l'acier AISI 304

D'après l'étude cinétique, l'oxydation à haute température de l'acier revêtu de cérium (figure F-12) se caractérise par l'établissement d'un régime de type parabolique durant toute la durée du test d'oxydation pour les échantillons oxydés à 800°C et à 900°C. A 1000°C, on note un comportement différent qui se traduit par l'établissement d'un régime linéaire jusqu'au terme du test d'oxydation (figure F-12).

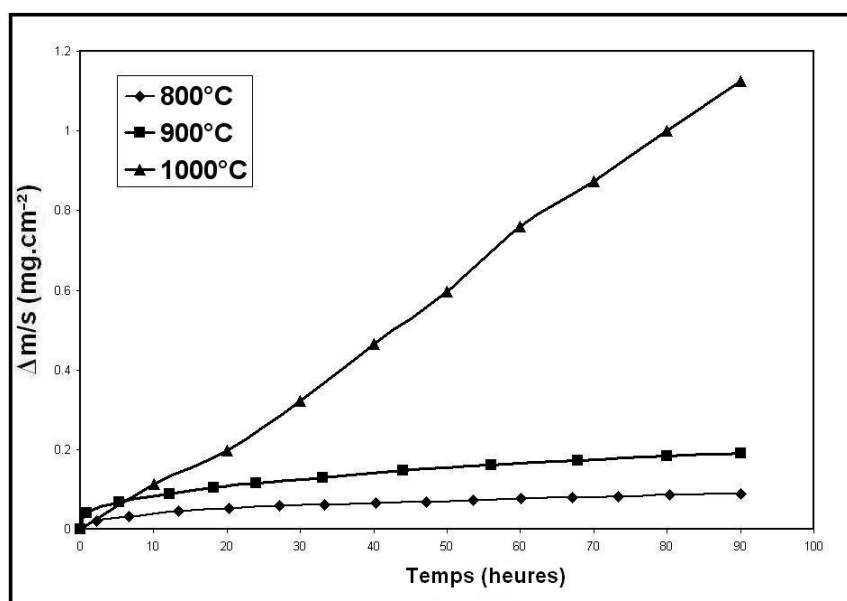


Figure F-12. Courbes de prise de masse au cours de l'oxydation à haute température de l'acier AISI 304 revêtu cérium.

Les constantes de vitesse obtenues sur les échantillons revêtus de cérium sont beaucoup plus faibles que celles enregistrées au cours de l'oxydation des aciers bruts (tableau F-1). Cette diminution de la vitesse d'oxydation a pour conséquence la formation de couches d'oxyde plus fines et plus compactes. Mitra fait un constat similaire avec un dépôt superficiel de CeO_2 sur l'acier AISI 304 [Mitra 1993]. Même si nous n'avons pas pris ce facteur en compte, il a été démontré que la taille des particules de CeO_2 peut avoir une grande importance sur la réduction de la vitesse d'oxydation de l'acier AISI 304 [Patil 2002].

Le régime linéaire que nous avons observé à 1000°C est le témoin d'un processus de croissance de la couche d'oxyde limité par la diffusion à travers une couche d'épaisseur constante. La couche qui joue ce rôle est probablement celle contenant

l'oxyde CeO_2 à l'interface externe (figures E-31, E-32, E-52 à E-55). La température de 1000°C semble être d'ailleurs très **favorable au maintien de CeO_2 à la surface de la couche d'oxyde** comme le montre la figure D-17 sur laquelle les pics de CeO_2 sont particulièrement intenses. Ces pics sont d'ailleurs toujours très présents après retour à l'ambiante figure D-18. La comparaison des figures DRX figures D-19, D-20 et D21 (après 90 heures d'oxydation) montrent également que l'oxydation à 1000°C permet de retrouver CeO_2 à la surface de l'échantillon après retour à l'ambiante.

Si le cérium permet une diminution très nette de la vitesse d'oxydation, il est peu probable que le cérium agisse suivant un mécanisme du type "**Dynamic-Segregation Theory**" qui suppose une diffusion de l'élément réactif depuis l'interface interne aux joints de grain de l'oxyde alors que CeO_2 est situé à l'interface externe [Pint 1996].

Pour expliquer le ralentissement de la vitesse d'oxydation et **l'absence des oxydes contenant le fer** dans la couche d'oxyde (**Tableau D-I**), nous pouvons envisager un **effet synergique entre le cérium et le silicium**. Comme cela est observé avec les dépôts sol-gel d'yttrium, l'établissement de la pellicule superficielle d'oxyde de cérium peut conduire à une sous couche continue de silice. Celle-ci pourrait se former à l'interface interne et limiter la diffusion du fer [Riffard 2001].

F.8. Dépôt sol-gel de cérium - oxydation en condition cyclique

L'adhérence des couches d'oxyde développées sur les aciers revêtus de cérium a été testée en condition cyclique aux différentes températures (figure F-13). La succession de chocs thermiques provoque l'écaillage de la couche d'oxyde après seulement deux ou trois cycles. Le **comportement en cyclage** thermique de l'acier recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium est **plus mauvais** que celui des échantillons bruts (figures C-2, C-4 et C-6).

Pourtant, l'analyse par diffraction des rayons X *in situ* (figures D-5, D-11, D-17) des échantillons revêtus de **cérium** ne montrent pas de changement dans la composition structurale de la couche au cours du temps ainsi que **l'absence des oxydes contenant du fer**. Etant donné que la couche présente une composition exempte d'oxydes non protecteurs lors des essais effectués en DRX *in situ*, nous pouvions nous attendre à un

bon comportement en cyclage thermique. Les résultats montrent que ce n'est pas le cas (figure F-14).

Les résultats des analyses DRX après 90 heures **en oxydation isotherme**, présentés figures D-19, D-20, D-21, montrent aussi que le dépôt de cérium empêche la formation des oxydes contenant du fer.

Les analyses DRX effectuées **après cyclage thermique** (figures D-22, D-23 et D24) montrent qu'à 800°C, la présence d'un élément actif semble modifier de façon importante la nature des oxydes présents :

- **Fe_2O_3 et FeCr_2O_4** sur l'acier AISI 304 **brut**
- **Cr_2O_3** et **FeCr_2O_4** sur l'échantillon recouvert d'un dépôt sol-gel de **cérium**
- **Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et LaCrO_3** pour l'échantillon avec un dépôt sol-gel de **lanthane**.

Il faut noter qu'en condition cyclique à 900°C et 1000°C, on remarque la présence du chromite de fer **FeCr_2O_4** et de l'hématite **Fe_2O_3** quel que soit l'état de surface initial.

Au vu des résultats des analyses par DRX après cyclage, il apparaît que **quand la température des cycles thermiques augmente**, les **oxydes contenant du fer** deviennent **prépondérants** dans la couche restante et **le substrat métallique a tendance à être totalement oxydé**.

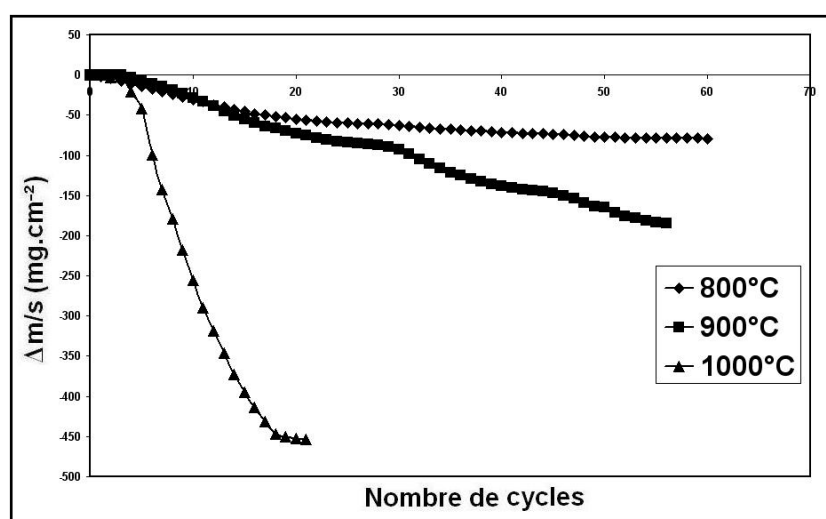


Figure F-13. Courbes de pertes de masse des échantillons d'acier AISI 304 revêtus de cérium au cours de leur oxydation cyclique à haute température.

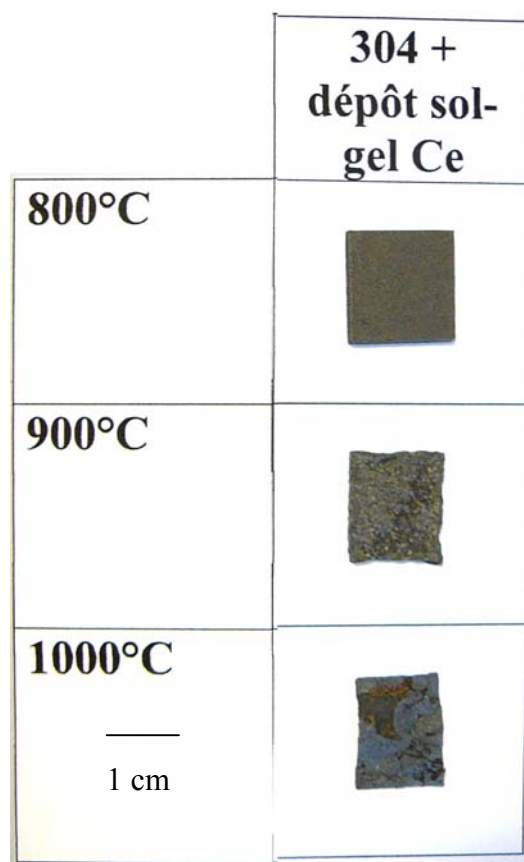


Figure F-14. Aspect des échantillons recouvert de cérium après cyclage thermique entre 800 et 1000°C.

CHAPITRE G

CONCLUSIONS

G.1. Oxydation de l'acier brut

G.1.1. Mécanisme d'oxydation de l'acier à 900°C

- **La diffraction des rayons X *in situ*** permet de répondre aux questions soulevées par l'allure de la courbe cinétique d'allure sigmoïde à 900°C.

- A 900°C nous assistons à la **formation initiale** d'une structure contenant du silicium, l'oxyde **Fe₇SiO₁₀**. L'hématite se forme aussi dès le début de l'oxydation. L'oxydation catastrophique intervient rapidement.

- L'oxyde **Fe₇SiO₁₀** se faisant à partir du silicium de l'alliage, il empêche alors la formation d'une couche protectrice de SiO₂ à l'interface interne. **L'absence de silice SiO₂ à l'interface interne peut alors être considérée comme la cause de la présence des oxydes contenant du fer dès le début de l'oxydation. Ceci conduit à la formation d'une couche ayant un caractère peu protecteur.**

- Le fait que la phase **Fe₇SiO₁₀** soit détectée à haute température mais pas après retour à température ambiante montrent l'**intérêt de la DRX *in situ*** pour expliquer ce type de phénomène.

G.1.2. Mécanisme d'oxydation de l'acier à 1000°C

- Ce travail montre que la **spectroscopie infrarouge** permet de différencier les oxydes de type corindon (Fe₂O₃ et Cr₂O₃) et dans une moindre mesure les oxydes de type spinelle dans les couches d'oxyde formées sur l'acier AISI 304 oxydé à 1000°C, sous air.

- L'analyse structurale a été réalisée sur la sous-couche adhérente et sur la sous-couche qui se décolle au refroidissement.
 - Les analyses IR-TF, DRX et MET de la **sous-couche externe, décollée** lors du refroidissement indiquent la présence des oxydes de type spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et $FeCr_2O_4$, ainsi que de l'hématite Fe_2O_3 .
 - Les analyses IR-TF, DRX et MET, de la **sous-couche interne adhérente**, permettent de montrer la présence majoritaire de $FeCr_2O_4$. Dans cette sous-couche **stratifiée**, le spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ reste minoritaire par rapport à l'oxyde $FeCr_2O_4$. La chromine est présente à l'intérieur de cette sous couche adhérente, mais pas sous la forme d'une couche continue et protectrice.
 - Nos résultats montrent la présence de **particules métalliques** riches en nickel au sein de la sous-couche d'oxyde adhérente. Ceci témoigne d'un mécanisme de croissance de la couche limité par un **processus de diffusion interne de l'oxygène**. La pression partielle d'oxygène dans le métal n'est alors pas suffisante pour oxyder les parties métalliques les plus nobles.
 - A 1000°C, la silice ne joue pas son rôle protecteur car elle ne constitue pas une couche d'oxyde continue qui puisse prévenir la diffusion cationique externe du fer dans la phase transitoire et qui n'empêche pas l'oxydation interne par la suite.*
- Un **modèle est proposé** pour expliquer le mécanisme d'oxydation de l'acier AISI 304 à 1000°C.

G.1.3. Oxydation de l'acier brut en cyclage thermique

- La **période qui précède le décollement de la couche** apparaît comme proportionnelle à la **durée précédant la formation des oxydes riches en fer** estimée en oxydation isotherme.
- **Après cyclage** thermique, on note **toujours** la présence du chromite de fer et de l'hématite (Fe_2O_3 et $FeCr_2O_4$) à la surface des échantillons quelle que soit la température.

- **Quand la température des cycles thermiques augmente**, les oxydes contenant du fer deviennent prépondérants et **le substrat métallique est rapidement consommé**.

G.2. Effets du lanthane et du cérium

G.2.1. Rôle du dépôt de lanthane en oxydation isotherme

- Les constantes de vitesse paraboliques sont dix fois plus faibles que celles obtenues sur l'acier brut.

- L'énergie d'activation qui s'élève à $E_a = 272 \text{ kJ.mol}^{-1}$ suggère que nous soyons en présence d'une couche barrière de **chromine** limitant le processus de diffusion. Ceci est confirmé par nos analyses DRX *in situ* qui montrent la formation de la **chromine** et de **chromite de manganèse**.

- La croissance d'un oxyde mixte contenant du lanthane **LaCrO₃** intervient aussi dès le début du processus d'oxydation. Il est localisé à l'**interface métal /oxyde ce qui permet d'envisager un mécanisme de dopage de la couche de chromine selon une théorie approchant celle de la ségrégation dynamique proposée par Pint (Pint 1996)**.

En présence de lanthane, la couche d'oxyde présente des **circonvolutions** qui peuvent témoigner d'un processus de **diffusion mixte** dans la couche de chromine. Toutefois cette hypothèse demande à être confirmée par un marquage isotopique à l'oxygène ¹⁸O.

- Nos résultats tendent aussi à montrer que le **lanthane** agit de façon **synergique avec le silicium** afin de bloquer la diffusion externe du fer et **favoriser la formation de la chromine**.

G.2.2. Effet du dépôt de cérium en oxydation isotherme

- Les **constantes de vitesse** obtenues sur les échantillons revêtus de cérium sont **beaucoup plus faibles** que celles obtenues au cours de l'oxydation des aciers bruts
- Le **régime linéaire** que nous avons observé à **1000°C** est le témoin d'un processus de croissance de la couche d'oxyde limité par la diffusion à travers une couche de CeO_2 d'épaisseur constante. A cette température l'oxyde **CeO_2 reste situé à l'interface externe** de la couche d'oxyde.
- Dû au fait que les oxydes contenant du fer sont absents dans les couches d'oxyde, il est envisageable que le **cérium** agisse par un **effet synergique avec le silicium**. L'établissement de la pellicule superficielle d'oxyde de cérium peut aider à la constitution d'une sous couche continue de silice et **limiter la diffusion du fer**.

G.2.3. Conclusions sur les cyclages thermiques en présence de dépôts sol-gel

- Le comportement en cyclage thermique de l'acier recouvert d'un dépôt sol-gel de **lanthane** n'est **pas meilleur** que celui des échantillons bruts.
- Le **comportement en cyclage** thermique de l'acier recouvert d'un dépôt sol-gel de **cérium** est **plus mauvais** que celui des échantillons bruts
- Dans les deux cas, l'analyse par diffraction des rayons X *in situ* montrait pourtant l'**absence d'oxydes contenant du fer** en condition isotherme. Ce critère ne semble donc pas être suffisant pour prévoir l'adhérence des couches en condition cyclique.

PERSPECTIVES

Nous terminons cette étude en évoquant les différentes perspectives de recherche que nous envisageons d'aborder dans le futur.

Entre 800 et 1000°C, l'acier AISI 304 recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane présente des convolutions très prononcées qui laissent envisager un processus de diffusion mixte dans la couche de chromine sous l'effet d'un dopage éventuel. Cette hypothèse demande à être confirmée par un marquage isotopique à l'oxygène ^{18}O associé à des analyses SIMS.

Sur l'acier AISI 304 oxydé en présence de lanthane, nous réaliserons des coupes transversales afin de confirmer que le chromite du lanthane LaCrO_3 se trouve bien localisé à l'interface interne. A 1000°C, nous déterminerons alors si la couche d'oxyde présente des stratifications comme sur l'acier brut. Nous tenterons de localiser le silicium et vérifierons les propriétés d'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat métallique.

En ce qui concerne l'acier AISI 304 recouverts d'un dépôt sol-gel de cérium, des coupes transversales devront être réalisées afin de mieux localiser le silicium, de déterminer si la couche d'oxyde est stratifiée et de vérifier l'adhérence de la couche d'oxyde.

Nous étudierons l'effet du recuit sous argon des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium dans le but d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde au cours des cycles thermiques.

Afin de finaliser les analyses par spectroscopie IR, nous réaliserons des analyses IR par réflexion spéculaire à angle variable sur des couches fines (début d'oxydation 0-10h) afin d'identifier les oxydes qui se sont formés au tout début du processus de l'oxydation à haute température.

Dans le but de mieux déterminer la nature des dépôts, nous réaliserons des analyses DRX *in situ* par paliers de température sur l'acier recouvert des dépôts sol-gel au cours du processus de chauffage entre 100 et 800°C.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

[A]

F.J. Ager, M.A. Respaldiza, A. Paul, J.A. Odriozola, M.F. da Silva, J.C. Soares, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B136-138, (1998) 1045-1051.

F.J. Ager, M.A. Respaldiza, A. Paul, J.A. Odriozola, J.M. Lobato, M.F. da Silva, L.M. Redondo, J.C. Soares, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B139, 1-4 (1998) 344-349.

G. Aguilar, Thèse de Doctorat, Dijon, 1991.

G. Aguilar, J.P. Larpin, J.C. Colson, Mémoires et Etudes Scientifiques-Revue de métallurgie, (1992) 447-458.

G. Aguilar, J.P. Larpin, J.C. Colson, Journal de Physique IV C9, (1993) 265-273.

B. Ahmad, P. Stringer, Oxid. Met., **52** (1999) 113-138.

G.C. Allen, P.J.F. Harris, G.A. Swallow, Surface Technology 6, (1977) 111-129.

G.C. Allen, G.A. Swallow, Oxidation of Metals 17, 1/2, (1982) 157-176.

José Manuel Gallardo Amores, Vicente Sanchez Escribano and Guido Busca, Materials Chemistry and Physics, 60, 2, (1999), 168-176.

F. Armand, J.H. Davidson, Les aciers inoxydables, P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger (Eds), Les Editions de Physique, Les Ulis, 1990.

[B]

S.N. Basu, G.J. Yurek, Oxidation of Metals, 36, 3-4 (1991) 281-315.

S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours, Materials Science and Engineering A, 327, (2002) 155-164.

K.D. Becker, V.v. Wurmb, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 149, (1986) 91-97.

G. Ben Abderrazik, G. Moulin, A.M. Huntz, Oxidation of Metals, 33, 3-4 (1990) 191-235.

G. Ben Abderrazik, G. Moulin, A.M. Huntz, Oxidation of Metals, 33, 3-4 (1990) 237-264.

J. Bénard, L'oxydation des métaux – tome II : Monographies, Gauthier-Villard Eds., Paris, 1964.

- M.J. Bennett, H.E. Bishop, P.R. Chalker, A.T. Tuson, *Mat. Sci. Eng.*, **90**, (1987) 177.
- G. Bonnet, G. Aguilard, J.P. Larpin, J.C. Colson, *Corrosion Science*, **35**, 5-8 (1993) 893-899.
- R. Berjoan, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **13** [2] (1976) 119.

[C]

- M.J. Capitan, S. Lefebvre, J.P. Dallas, J.L. Pastol, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 1-3 (1998) 202-207.
- M.J. Capitan, A. Paul, J.L. Pastol, J.A. Odriozola, *Oxidation of Metals*, **52**, 5-6 (1999) 447-462.
- J.H. Chen, P.M. Rogers, J.A. Little, *Oxidation of Metals*, **47**, (1997) 381-407.
- S. Chevalier, Thèse de Doctorat, Dijon, 1998.
- S. Chevalier, G. Bonnet, P. Fielitz, G. Strehl, S. Weber, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Materials at High Temperatures*, **369-372**, (2000) 327-335.
- S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Materials Science Forum*, **17**, (2000) 247-255.
- S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Polish Ceramic Bulletin*, **61**, (2000) 177.
- S. Chevalier (b), G. Bonnet, K. Przybylski, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, **54**, (2000) 527.
- S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Materials Science Forum*, **369-372**, (2001) 327-335.
- S. Chevalier, J.P. Larpin, *Acta Mater.*, **50**, (2002) 3105.
- S. Chevalier, G. Strehl, J.Favergeon, F. Desserey, S. Weber, O. Heintz, G. Borchardt, J.P. Larpin, *Materials at High Temperatures*, **20**, (2003) 253.
- J.C. Colson, H. Buscail, G. Bonnet, M. Lachkar, J.P. Larpin, *Solid State Phenomena*, **41** (1995) 165-176.
- C.M. Cotell, G.J. Yurek, R.J. Hussey, D.F. Mitchell, M.J. Graham, *Oxidation of Metals*, **34**, 3-4 (1990) 173-200.
- C.M. Cotell, G.J. Yurek, R.J. Hussey, D.F. Mitchell, M.J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* **134**, (1987) 1871-1883.
- C. Courty, Thèse de Doctorat, Dijon, 1997.

[D]

J.A. Desport, M.J. Bennett, *Oxidation of Metals*, 29, 3-4 (1988) 327-346.

D.L. Douglass, F. Rizzo-Assuncao, *Oxidation of Metals*, **29**, (1988) 271-287.

R.N. Durham, B. Gleeson, D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 50, 1-2 (1998) 139-165.

[E]

J.W. Elmer, J. Wong, T. Ressler, *Scripta Materialia*, 43, 8 (2000) 751-757.

H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, *Oxidation of Metals*, 19, 1-2 (1983) 1-18.

W. Engel, H. Fietzek, M. Herrmann and V. Kolarik, *Journal de Physique IV France*, 10, (2000), 497-504.

[F]

L. Fève, R. Fontaine, J. Arsene, M. Lenglet, R. Caillat, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t.301, serie II, 10, (1985) 701-704 .

S.A. Francis, A.H. Ellison, *Journal of the Optical Society of America*, 49, 2, (1959) 131-138.

[G]

H.C. Graham, H.H. Davis, *Journal of American Ceramic Society*, 54 (1971) 89-93.

M.J. Graham, R.J. Hussey, *Oxidation of Metals*, 44, 1/2, (1995) 339-374.

R.G. Greenler, *The Journal of Chemical Physics*, 44, 1, (1966) 310-315.

R.G. Greenler, *The Journal of Chemical Physics*, 50,5, (1969) 1963-1968.

R.G. Greenler, R.R. Rhan, J.P. Schwartz, *Journal of Catalysis*, 23, (1971) 42-48.

R. Guillaumet, thèse de Doctorat Université de Rouen 1993.

A. Gutiérrez, M.F. Lopez, F.J. Pérez Trujillo, M.P. Hierro, F. Pedraza, *Surface and Interface Analysis*, 30, (2000) 130-134 .

[H]

S. Henry, Thèse de Doctorat, Grenoble (2000).

H. Hindam, D.P. Whittle, *Oxidation of Metals*, 18, 5-6 (1982) 245-284.

J. Himmrich, G.Schneider, J. Zwinscher, H.D. Lutz, *Z. Naturforschung*, 46a, (1991) 1095-1102.

P.Y. Hou, J. Stringer, *Material Science Engineering*, 87, (1987) 295-302.

A. Hunter, M. Ferry, *Scripta Materialia* 46, (2002) 253-258.

A.M. Huntz, *Material Science and Engineering*, A201, 1-2 (1995) 211-228.

A.M. Huntz, *Journal de Physique III*, 5 (1995) 1729-1757.

A.M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F.C.T. Resende, A.C.S. Sabioni, *Materials Science and Engineering A* 447, (2007) 266-276.

N. Hussain, K.A. Shahid, I.H. Khan, S. Rahman, *Oxidation of Metals*, 43, 3-4 (1995) 363-378.

[J]

Y.P. Jacob, V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, H. Buscail, P. Fielitz, G. Borchardt, *Corrosion Science*, 44, (2002), 2027-2039.

R. Jasinski, A. Lob, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 3, (1988) 551-556.

[K]

P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London, 1988.

O. Kubaschewski and C.B. Alcock *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed. (Pergamon, Oxford 1983).

L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S.P. Garg, *Oxidation of Metals*, 45, 1-2 (1996) 221-244.

[L]

M. Landkof, A.V. Levy, D.H. Boone, R. Gray, E. Yaniv, *Corrosion Science*, 41 (1985) 344-357.

- D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux : Traité des matériaux vol.12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- T. Laursen, D.J. Johnson, D.T. Amm, J.E. Haysom, Thin Solid Films, 250, 1-2 (1994) 135-141.
- S. Le Floch, M. Gervais, F. Gervais, Materials Science and Engineering, B33 (1995) 217-221.
- B. Lefez, M. Lenglet, Surface and Interface Analysis, 22, (1994) 456-461.
- M. Lenglet, F. Delaunay, B. Lefez, Materials Science Forum, 251-254 (1997) 267-274.
- M. Lenglet, F. Hochu, Materials Research Bulletin, 32, 7, (1997) 863-872.
- E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, "Phase diagrams for ceramists", 2, edited and published by The American Ceramic Society, Inc., 1981, p.28.
- K.P. Lillerud, P. Kofstad, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2397-2402.
- A. S. Lima, A. M. Nascimento, H. F. G. Abreu, P. de Lima-Neto, Journal of Materials Science, **40** (2005) 139-144.
- R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke, Oxidation of Metals, 37, 1-2 (1992) 81-93.
- M.F. Lopez, A. Gutiérrez, F.J. Pérez, M.P. Hierro, F. Pedrazza Corrosion Science 45 (2003) 2043-2053.
- H.D. Lutz, B. Müller, H.J. Steiner, Journal of Solid State Chemistry 90, (1991) 54-60.
- [M]
- J.M. Machefert, M. Le Calvar, M. Lenglet, Surface and Interface Analysis, 17, (1991) 137-142.
- A.U. Malik, D.P. Whittle, Oxidation of Metals, **16**, 5/6 (1981) 339-357.
- M.I. Manning, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, West Germany, Adenaueralee 21, D-6370 Oberrursel, 1 (1983) 283-297.
- R. Marshall, S.S. Mitra, P.J. Gielisse, J.N. Plendl L. Mansur, The Journal of Chemical Physics, 43, 8, (1965) 2893-2894.
- N. T. McDevitt, William L. Baun, Spectrochimica Acta, 20, (1964) 799-808.
- F.P. Mertens, Corrosion, 34, 10, (1978) 359-364.
- R. Mevrel, Materials Science and Technology, 3 (1987) 531-535.

L. Mikkelsen, S. Linderorth, J .B. Bilde-Sorensen, Materials Science Forum, **461-464** (2004) 117-122.

S.K. Mitra S.K. Roy S.K. Bose Oxidation of Metals 39, 3/4, (1993) 221-229.

D.P. Moon M.J. Bennett, Materials Science Forum 43 (1989) 269-298.

S. Music, M. Maljkovic, S. Popovic, R. Trojko, Croatica Chemica Acta CCACAA **72**, 4, (1999) 789-802.

[N]

H. Nagai, Materials Science Forum, 43 (1989) 75-130.

NIST, National Institute of Standards and Technology

<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

[P]

S. Patil, S.C. Kuiry, S. Seal and R. Vanfleet, Journal of Nanoparticle Research, 4 (2002) 433-438.

A. Paul, J.A. Odriozola, M.A. San Miguel, J. Fernandez Sanz, L.J. Alvarez, Acta Materialia, 48, 11 (2000) 2951-2958.

[Paúl01a] : A. Paúl and J. A. Odriozola, Materials Science and Engineering A, 300, 1-2, (2001) 22-33.

[Paúl01b] : A. Paúl, S. Elmrabet, J. A. Odriozola, Journal of Alloys and Compounds 323-324 (2001) 70-73.

[Paúl01c] : A. Paúl, S. Elmrabet, L.C. Alves, M.F. da Silva, J.C. Soares, J.A. Odriozola, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 181 (2001) 394-398.

A. Paúl, S. Elmrabet, F.J. Ager, J.A. Odriozola, M.A. Respaldiza, M.F. da Silva, J.C. Soares, Oxidation of Metals, 57, 1/2, (2002) 33-51.

A. Paúl, R. Sanchez, O. M. Montes, J. A. Odriozola, Oxidation of Metals, 67, 1/2, (2007) 87-105.

R. Pendse, J. Stringer, Oxidation of Metals, 23 1/2, (1985) 1-16.

F.J. Pérez, E. Otero, M.P. Hierro, C. Gomez, F. Pedraza, J.L. de Segovia, E. Roman, Surface and Coating Technology, 108-109 (1998), 127-131.

F.J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, F. Pedraza, Surface and Coatings Technology, 120-121 (1999) 442-447.

F.J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, F. Pedraza, G. Arnaud, P. Merino, Surface and Coatings Technology, 126, 2-3 (2000) 116-122.

F.J. Pérez, M.P. Hierro, M.C. Carpintero, C. Gomez, F. Pedraza, Surface and Coatings Technology, 160 (2002) 87-92.

B. Pieraggi, Oxidation of Metals, 27, 3-4 (1987) 177-185.

B. Pieraggi, R.A. Rapp, Materials at High Temperatures, 12, 2-3 (1994) 229-235.

B.A. Pint, Oxidation of Metals, 45, 1-2 (1996) 1-37.

G.W. Poling, J. Electrochem. Soc. 116, 7, (1969) 958-963.

R. Prescott, M.J. Graham, Oxidation of Metals, 38, 1-2 (1992) 73-87.

K. Przybylski (a), G.J. Yurek, Mater. Sci. Eng A, 121 (1989) 509.

K. Przybylski (b), G.J. Yurek, Material Science Forum, 43 (1989) 1-74.

[R]

L.V.Ramanathan, 11th International Corrosion Congress, Florence Italy 2-6 april 1990, proceeding edit : associazione italiana di metallurgia, vol 4, 177-184.

D.R. Renneke D.W. Lynch, Physical Review, 138, A2, (1965) A530-A533.

T.N. Rhys-Jones, H.J. Grabke, Material Science Technology, 4 (1988) 446-458.

F. Riffard, Thèse de doctorat, Clermont Ferrand II (2001).

F Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, Journal of Materials Science 37 (2002) 3925-3933.

F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, Materials Characterization 49 (2002) 55-65.

F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, Applied Surface Science 252 (2006) 3697-3706.

S. R. Robert, N. Taki, L. P. Cook "Phase diagrams for ceramists", 4, edited by The American Ceramic Society, Inc. 1981, p. 31.

S. Roure, F. Czerwinski, A. Petric, Oxidation of Metals, 42, 1-2 (1994) 75-102.

[S]

I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, Materials Science Forum, 192-194 (1995) 535-542.

- Y. Saito, T. Maruyama, T. Amano, Mat. Sci. Eng., **87** (1987) 275-280.
- M. Schütze, Proc. Euroconference 2000 ProEnMach, Clausthal-Zellerfeld, Germany, (20-22 juillet 2000)
- S. Seal, S.K. Bose, S.K. Roy, Oxidation of Metals, 41, 1-2 (1994) 139-178.
- M. Skeldon, J.M. Calvert, D.G. Lees, Oxidation of Metals, 28 (1987) 109-123.
- V. Srinivasan, A. W. McCormick, A.K. Kai, Oxid. Met , **34** (1990) 401-427.
- F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, Oxidation of Metals, 44, 1-2 (1995) 113-145.
- J. Stringer, Material Science Engineering, A120 (1989) 129-137.
- M.F. Stroosnijder, V. Guttman, T. Fransen, J.H.W. de Wit, Oxidation of Metals, 33, 5-6 (1990) 371-397.
- S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki, Y. Waseda, Applied Surface Science, 103 (1996) 495-502.
- G.A. Swallow G.C. Allen, Oxidation of Metals 17, 1/2, (1982) 141-156.

[T]

- H.M. Tawancy, Oxidation of Metals, 45, 3-4 (1996) 323-348.
- C.S. Tedmon, Journal of the Electrochemical Society, 113, 8 (1966) 766-768.
- S. Thibault, Material Chemistry 1, (1976) 71-86.
- F.Toscan, A.Galerie, P-O. Santacreu, Materials Science Forum 461-464 (2004) 45-52.
- S.C.Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Oxidation of Metals, 43, 5/6, (1995) 581-602.
- S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Material Science Engineering, A212 (1996) 6-13.
- M. Tupin, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, A. Frichet, P.Barberis, Materials Science Forum **461-464** (2004) 13-20.

[V]

- K. Volenik , F. Hanousek, B. Strauch, Czech. J. Phys. B 31 (1981) 86-95.
- K. Volenik, J. Leitner, F. Hanousek, J. Dubsky, B. Kolman, Journal of Thermal Spray Technology, 6, 3, (1997) 327-334.

[W]

- F.B. Waanders, S.W. Vorster, A. Engelbrecht, Scripta Materialia, 42, 10 (2000) 997-1000.

Carl Wagner, Journal of the Electrochemical Society , 99, 10, (1952) 369-380.

F.I. Wei, F.H. Stott, High Temp. Technol., **7** (1989) 59-71.

Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux and J.P. Petit, Materials Science Forum, 461-464 (2004) 839-846.

[Y]

C.H. Yang, P.A. Labun, G. Welsch, T.E. Mitchell, M.J. Bennett, Journal of Materials Science, 22 (1987) 449-458.

D.J.Young, M.L.Burg, P.R. Munroe, Materials Science Forum, **461-464** (2004) 21-28.

Annexe

Courbes transformées linéaires ($\Delta m/S = f(\sqrt{t})$)

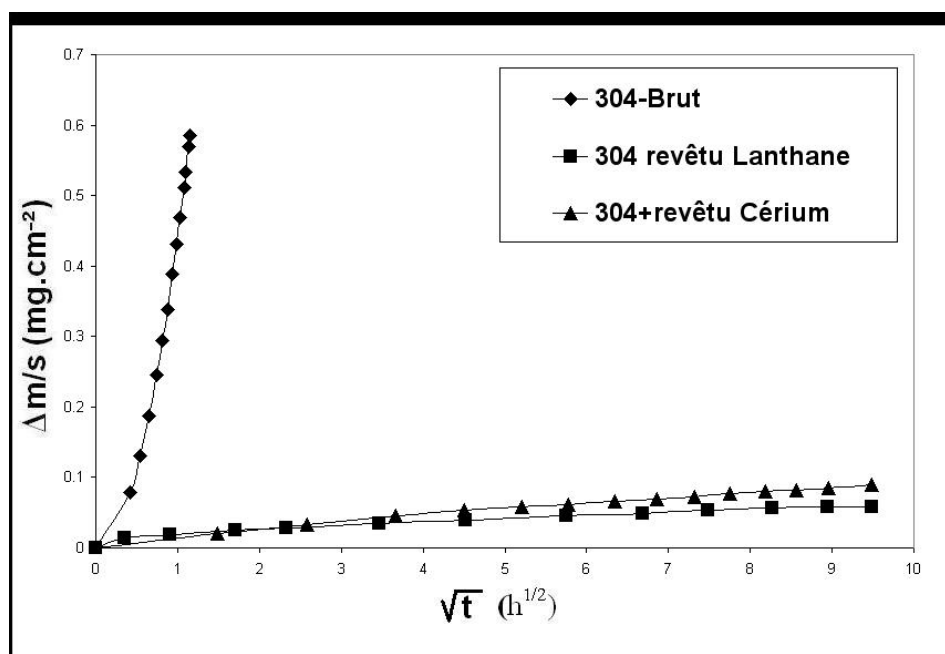


Figure H1 : Transformée linéaire des courbes de prise de masse C-1, à 800°C.

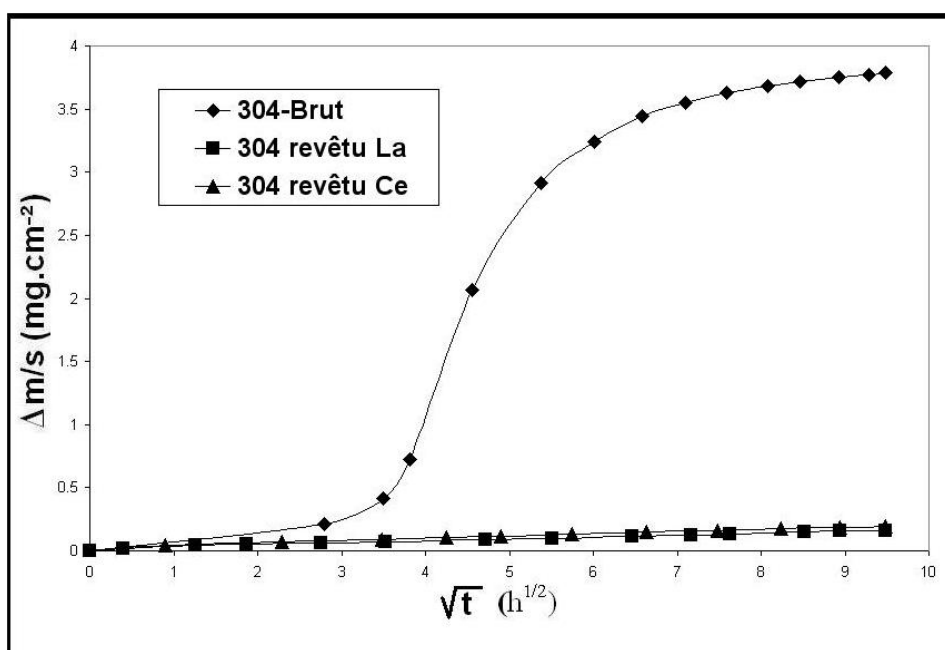


Figure H2 : Transformée linéaire des courbes de prise de masse C-3, à 900°C.

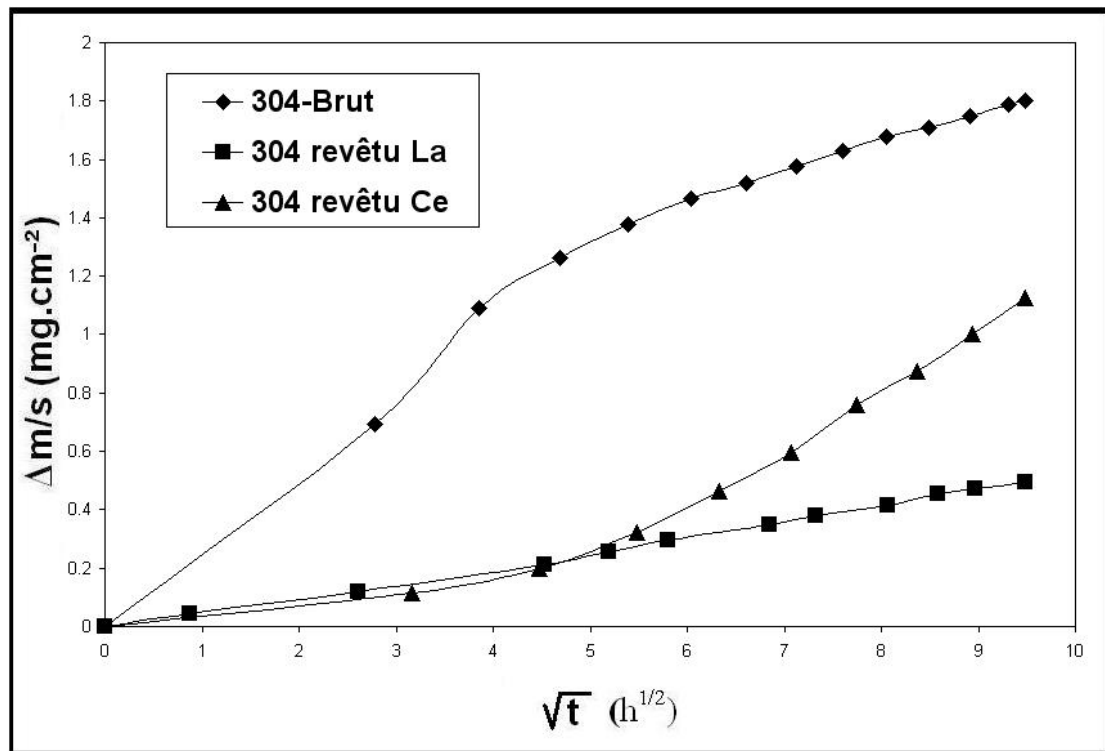


Figure H3 : Transformée linéaire des courbes de prise de masse C-5, à 1000°C.

RESUME

Ce travail a porté sur l'étude des mécanismes d'oxydation de l'acier AISI 304 sur une gamme de température allant de 800 à 1000°C. Nous avons examiné plus particulièrement l'influence des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium sur les processus d'oxydation. L'apport de la spectroscopie IR a permis de mieux identifier les oxydes mixtes de type spinelle FeCr_2O_4 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ et corindon Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . L'association des différentes techniques d'analyse telles que la DRX *in situ*, la spectroscopie IR, le MEB, l'EDS et la microscopie électronique à transmission (MET) ont permis de proposer un nouveau mécanisme d'oxydation de l'acier AISI 304 au cours de son oxydation à 1000°C. Les dépôts sol-gel de lanthane et de cérium conduisent à une diminution importante des constantes de vitesse d'oxydation. Dans le cas de l'AISI 304 recouvert d'un dépôt sol-gel d'oxyde de lanthane, la DRX *in situ* montre que la croissance de l'oxyde mixte LaCrO_3 intervient dès le début de l'oxydation. Cet oxyde est localisé à l'interface interne et bloque la diffusion externe du fer tout en retardant la diffusion externe du manganèse. Ceci peut être dû au fait que le lanthane agit de façon synergique avec le silicium afin de bloquer la diffusion externe du fer et favoriser la formation de la chromine. Le lanthane peut aussi agir en bloquant la diffusion externe des cations métalliques au travers de la couche de chromine selon un processus de ségrégation dynamique au joint de grains. Dans le cas du dépôt sol-gel d'oxyde de cérium le régime linéaire que nous avons observé à toute température est le témoin d'un processus de croissance de la couche d'oxyde limité par la diffusion à travers une couche de CeO_2 d'épaisseur constante située à l'interface externe. Dans ce cas l'absence des oxydes contenant du fer dans la couche d'oxyde permet de conclure à un effet synergique avec le silicium qui bloque la diffusion externe du fer. Les essais de cycles thermiques montrent que l'adhérence des couches d'oxyde formées en présence de dépôts sol gel ne s'en trouve pas améliorée.

TITLE and ABSTRACT: *In Situ* X ray Diffraction Study of the AISI 304 Oxidation Mechanism between 800 and 1000°C. Influence of the Lanthanum and Cerium sol gel coatings. Contribution of the Infrared Spectroscopy IRTF to the mixed oxide identification.

This work presents a study on the AISI 304 oxidation mechanism within the temperature range of 800 to 1000°C, in air. We have closely examined the effect of Lanthanum and Cerium sol-gel coating on the oxidation process. IR spectroscopy enables us to better identify the mixed oxides FeCr_2O_4 and $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ and the corundum type oxides Fe_2O_3 and Cr_2O_3 . The combination of various analytical techniques such as: *in situ* XRD, IR spectroscopy, MEB, EDS and MET, lead us to propose a new oxidation mechanism of AISI 304 oxidation at 1000°C. The corrosion process involves a great contribution of internal oxidation after a transient stage.

The presence of lanthanum and cerium sol-gel coatings leads to a decrease of oxidation rate constants. With Lanthanum, the *in situ* XRD results show that the growth of LaCrO_3 mixed oxide occurs at the beginning of oxidation process. This oxide is localised at the alloy/oxide internal interface. It blocks the external iron diffusion and slows down the external diffusion of manganese leading to a chromia scale formation. Either Lanthanum can act with silicon to block the external iron diffusion and favour the chromia scale formation or Lanthanum can also act by blocking the external diffusion of metallic cations through the chromia layer according to a "dynamic segregation process" along grain boundaries. With a cerium sol-gel coating, a linear regime has been observed at all temperatures. It corresponds to a growth process limited by the oxygen diffusion through the CeO_2 layer (showing a constant thickness) situated at the external interface. In this case, the absence of iron containing oxides in the scale leads us to conclude to a synergistic effect with silicon, then, blocking the external iron diffusion. Thermal cycling tests show that the adherence of oxide layers formed, in the presence of Cerium and Lanthanum sol-gel coatings, is not improved compared to blank specimens.

DISCIPLINE : Chimie-Physique

MOTS CLES : acier ; AISI 304 ; oxydation à haute température ; éléments actifs ; cérium ; lanthane ; dépôt sol gel ; diffraction des rayons X *in situ*, Spectroscopie Infrarouge IRTF.

INTITULE et ADRESSE DU LABORATOIRE : Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux (LVEEM - EA 3864) – 8 rue J.B. Fabre – BP 219 – 43006 LE PUY EN VELAY Cedex